

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



(51) 国際特許分類6 B01J 23/52	A1	(11) 国際公開番号 WO97/34692  (43) 国際公開日 1997年9月25日(25.09.97)
(21) 国際出願番号 PCT/JP97/00869  (22) 国際出願日 1997年3月18日(18.03.97)  (30) 優先権データ 特願平8/64370 1996年3月21日(21.03.96) JP 特願平9/48221 1997年3月3日(03.03.97) JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 工業技術院長が代表する日本国(JAPAN AS REPRESENTED BY DIRECTOR GENERAL OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY)[JP/JP] 〒100 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 Tokyo, (JP) 株式会社 日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.)(JP/JP) 〒541 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka, (JP)  (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 林 利生(HAYASHI, Toshio)[JP/JP] 〒651-22 兵庫県神戸市西区井吹台東町1-3-1B-403 Hyogo, (JP) 和田正大(WADA, Masahiro)[JP/JP] 〒662 兵庫県西宮市松ヶ丘町3-28 Hyogo, (JP)		春田正毅(HARUTA, Masatake)[JP/JP] 〒563 大阪府池田市鉢塚1-2-22-303 Osaka, (JP) 坪田 年(TSUBOTA, Susumu)[JP/JP] 〒659 兵庫県芦屋市翠ヶ丘町19-6-209 Hyogo, (JP)  (74) 代理人 弁理士 原 謙三(HARA, Kenzo) 〒530 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル 原謙三国際特許事務所 Osaka, (JP)  (81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前であり、補正書受領の際には再公 開される。
(54) Title: CATALYSTS FOR PARTIAL OXIDATION OF HYDROCARBONS AND METHOD OF PARTIAL OXIDATION OF HYDROCARBONS  (54) 発明の名称 炭化水素の部分酸化用触媒および炭化水素の部分酸化方法  (57) Abstract A catalyst for partial oxidation of hydrocarbons, comprising gold, titanium oxide and a support having a specific surface area of at least 50 m <sup>2</sup> /g. The support is preferably silicon oxide and/or aluminum oxide. The gold content of the catalyst is preferred to range from 0.05 to 5 % by weight. Another catalyst for partial oxidation of hydrocarbons comprises gold, a titanium-containing metallic oxide and at least one member selected from the group consisting of alkali metals, alkaline earth metals and thallium. The catalysts thus provided have excellent activity and selectivity in the partial oxidation of hydrocarbons conducted in the presence of hydrogen and oxygen. Also, there is provided a method comprising partially oxidizing hydrocarbons with the use of either of the above catalysts in the presence of hydrogen and oxygen. This method enables production of epoxides from olefinic hydrocarbons and alcohols and A/or ketones from saturated hydrocarbons in high selectivity and high conversion.		

# (57) 要約

炭化水素の部分酸化用触媒は、金、酸化チタン、および、比表面積が  $50 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上の担体を含む。担体としては、酸化ケイ素および／または酸化アルミニウムが好ましい。触媒における金の含有量は、0.005～5重量％であることが好ましい。また、他の炭化水素の部分酸化用触媒は、金と、チタン含有金属酸化物と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、およびタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種とを含む。これらにより、水素および酸素の存在下で炭化水素を部分酸化する反応に対する活性や選択性に優れた炭化水素の部分酸化用触媒を提供できる。さらに、炭化水素の部分酸化方法は、上記部分酸化用触媒のいずれかを用いて、水素および酸素の存在下で炭化水素を部分酸化する方法である。これにより、オレフィン系炭化水素からエポキシドを、飽和炭化水素からアルコールおよび／またはケトンを、それぞれ高選択率かつ高転化率で得ることができる。

## 情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GB	イギリス	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BB	バルバドス	GE	グルジア	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BE	ベルギー	GH	ガーナ	MD	モルドバ	SN	セネガル
BF	ブルキナ・ファソ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GR	ギリシャ	MK	マケドニア	TD	チャド
BJ	ベナン	HU	ハンガリー	UA	ウクライナ	TG	トーゴ
BR	ブラジル	IE	アイルランド	ML	マリ	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TR	トルコ
CF	中央アフリカ共和国	JP	日本	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	KE	ケニア	MX	メキシコ	UG	ウガンダ
CH	スイス	KR	韓国	NE	ニジェール	US	米国
CI	コート・ジボワール	KG	キルギスタン	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CM	カメルーン	KZ	カザフスタン	NO	ノルウェー	VN	ベトナム
CN	中国	LI	リビア	NZ	ニュージーランド	YU	ユーゴスラビア
CZ	チェコ共和国	LT	リトアニア	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	LU	ルクセンブルグ	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	LV	ラトヴィア	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

## 炭化水素の部分酸化用触媒および炭化水素の部分酸化方法

## 技術分野

- 本発明は、炭化水素を部分酸化するための部分酸化用触媒、および、
- 5 上記部分酸化用触媒を用いて炭化水素を酸素および水素の存在下で部分酸化することにより、飽和炭化水素からアルコールおよび／またはケトンを得ることができ、オレフィン系炭化水素（不飽和炭化水素）からエポキシドを得ることができる炭化水素の部分酸化方法に関するものである。
- 10 さらに詳しくは、オレフィン系炭化水素からエポキシドを製造するための触媒として好適に用いられるとともに、飽和炭化水素からアルコールおよび／またはケトンを製造するための触媒としても好適に用いられる、チタン含有金属酸化物に金を担持した炭化水素の部分酸化用触媒、および、オレフィン系炭化水素からエポキシドを製造する方法として好
- 15 適であり、また、飽和炭化水素からアルコールおよび／またはケトンを製造する方法としても好適な上記部分酸化用触媒を用いる炭化水素の部分酸化方法に関するものである。

## 背景技術

- 20 従来より、炭化水素の部分酸化方法として、オレフィン系炭化水素を部分酸化して対応するエポキシドを直接的に製造する方法が実施されているが、その多くは、過酸化水素や有機過酸、塩素化合物等の酸化剤を

使用している。

これに対し、酸素を用いて炭化水素を含酸素化合物に変換する方法、例えば、酸素を用いる部分酸化反応によってオレフィン系炭化水素からエポキシドを直接的に製造する方法等は、上記の酸化剤と比較して安価な酸素を使用することから、極めて有益な技術である。

ところが、有用な化合物であるアルコールおよびケトンを飽和炭化水素から直接得ること、並びに、エポキシドを不飽和炭化水素から直接得ることは、一部の例外を除いて、一般的に困難であるとされており、エチレンオキシドの製法以外では、ほとんど実施されていない。

特に、プロピレンを酸素酸化してプロピレンオキシドを製造する方法およびそれに用いる触媒については、多くの提案がなされているが、従来の一般的な触媒は、選択性が低い等、性能的に問題があり、実用に供されるに至っていない。

そこで、プロピレンを酸素酸化してプロピレンオキシドを製造する方法としては、一般に、クロロヒドリン法やハルコン法、過酢酸法等の直接酸化法等が用いられている。ところが、これらの製造方法は、反応工程が二工程（二段階）になると共に、副生成物（併産物）が生成するという問題点を有している。

このため、より簡単かつ効率的な製造方法が求められており、オレフィン系炭化水素であるプロピレンを直接、酸素酸化（部分酸化）してプロピレンオキシドを製造する方法、および、該製造方法に供される触媒が種々提案されている。

例えば、特開平 7 - 9 7 3 7 8 号公報には、硝酸銀等の硝酸金属塩を担持した結晶性シリケート（ケイ酸塩）を触媒として用いて、気相でオ

レフィン（不飽和炭化水素）から酸化オレフィン（エポキシド）を製造する方法が開示されている。

また、特開平 4 - 3 5 2 7 7 1 号公報には、第 VIII 族の金属と結晶性チタノシリケートとからなる触媒を用いて、液相でプロピレンからプロ  
5 ピレンオキシドを製造する方法が開示されている。

しかしながら、これら製造方法に供される触媒は、活性や選択率等の触媒の性能が劣っているので、上記従来の方法は、エポキシドの実用的な製造方法とは言い難い。

そこで、本願発明者等は、水素と酸素との存在下で炭化水素を部分酸  
10 化することにより、飽和炭化水素からアルコールおよび／またはケトンを得ることができ、不飽和炭化水素からエポキシドを得ることができる炭化水素の部分酸化方法、および、上記部分酸化方法に好適に供される触媒について鋭意検討した。その結果、金および酸化チタンを含有する  
15 触媒が、炭化水素の部分酸化方法に供することができることを見い出した。

そして、本願発明者等は、特開平 8 - 1 2 7 5 5 0 号公報において、分子状水素および金 - 酸化チタン含有触媒の存在下で不飽和炭化水素を酸素酸化してエポキシドを製造する方法を提案した。上記方法によれば、エポキシドを高い選択性で得ることで得ることができる。

20 しかしながら、本願発明者等が見い出した上記の触媒は、選択率が高いものの、活性が低いことが判明した。このため、例えば、該触媒をエポキシドの製造方法に供した場合には、不飽和炭化水素のエポキシドへの転化率が 3 % 以下と低く、燃焼する水素の量が多かった。

上記の金 - チタニア触媒を用いる反応では、反応温度の上昇（特に、

100℃以上での)により、水素の消費量を増大させることはできるが、エポキシド等の部分酸化生成物の生成活性を増大させることは困難であり、エポキシド等の部分酸化物の生成量は、頭打ちあるいは低下するという傾向があった。即ち、上記触媒は、反応温度等の反応条件の最適化により達成される触媒性能の最高レベルが低く、上記の反応を実用化するには、更なる改良を要するという課題を有している。

本発明は、上記の課題を解決するためになされたものであり、その第1の目的は、水素および酸素の存在下で炭化水素を部分酸化する反応に対する活性や選択性に優れ、上記部分酸化反応を高選択率かつ高転化率で実用化できる炭化水素の部分酸化用触媒を提供することにある。

また、本発明の第2の目的は、オレフィン系炭化水素（不飽和炭化水素）からエポキシドを、飽和炭化水素からアルコールおよび／またはケトン、それぞれ高選択率かつ高転化率で得ることができる炭化水素の部分酸化方法を提供することにある。

## 発明の開示

本願発明者等は、炭化水素の部分酸化用触媒について鋭意検討した。その結果、金、酸化チタン、および、比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の担体を含む炭化水素の部分酸化用触媒が、水素と酸素との存在下で炭化水素を部分酸化する反応に対する活性や選択性に優れていることを確認した。

即ち、本発明の第1の炭化水素の部分酸化用触媒は、上記第1の目的を達成するために、金、酸化チタン、および、比表面積が $50\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の担体を含むことを特徴としている。

上記構成の部分酸化用触媒は、高比表面積の担体を含有しているので、前記従来の金-チタニア触媒と異なり、エポキシド等の部分酸化生成物を生成する活性が、100℃以上の反応温度であっても反応温度の上昇に応じて向上する。そのため、上記部分酸化用触媒では、反応温度等の  
5 反応条件の最適化により達成される触媒性能（活性）の最高レベルを向上させて、実用的に供されるレベルに到達させることができる。

また、本願発明者等は、水素および酸素の存在下で炭化水素を部分酸化する反応に供される炭化水素の部分酸化用触媒についてさらに鋭意検討した。その結果、金と、チタン含有金属酸化物と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、およびタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1  
10 種とを含む炭化水素の部分酸化用触媒が、水素および酸素の存在下で炭化水素を部分酸化する反応に対する活性や選択性に優れていることを確認した。

即ち、本発明の第2の炭化水素の部分酸化用触媒は、上記第1の目的  
15 を達成するために、金と、チタン含有金属酸化物と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、およびタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種とを含むことを特徴としている。

上記の構成によれば、水素および酸素の存在下で炭化水素を部分酸化する反応に対する活性や選択性に優れた部分酸化用触媒を提供することができる。従って、上記構成の部分酸化用触媒は、オレフィン系炭化水素の部分酸化によってエポキシドを製造するための触媒として、また、  
20 飽和炭化水素の部分酸化によってアルコールおよび／またはケトンを製造するための触媒として、好適に用いることができる。

しかも、上記構成によれば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、およ



びタリウムからなる群より選ばれる少なくとも１種によって経時的劣化が抑制されるので、寿命安定性に優れた触媒を提供することができる。

さらに、本願発明者等は、水素および酸素の存在下で炭化水素を部分酸化する炭化水素の部分酸化方法について鋭意検討した。その結果、上記第１または第２の部分酸化用触媒を用いて、水素および酸素との存在下で、炭化水素を部分酸化することにより、飽和炭化水素からアルコールおよび／またはケトンを高選択率かつ高転化率で得ることができ、オレフィン系炭化水素（不飽和炭化水素）からエポキシドを高選択率かつ高転化率で得ることができることを見い出して、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明の第１の炭化水素の部分酸化方法は、上記第２の目的を達成するために、上記第１の炭化水素の部分酸化用触媒を用いて、水素および酸素の存在下で、炭化水素を部分酸化することを特徴としている。

また、本発明の第２の炭化水素の部分酸化方法は、上記第２の目的を達成するために、上記第２の炭化水素の部分酸化用触媒を用いて、水素および酸素の存在下で、炭化水素を部分酸化することを特徴としている。

上記第１および第２の方法によれば、炭化水素の部分酸化反応を高選択率かつ高転化率で行うことができる。即ち、オレフィン系炭化水素（不飽和炭化水素）からエポキシドを、飽和炭化水素からアルコールおよび／またはケトン、それぞれ高選択率かつ高転化率で製造することができる。

しかも、上記第１の方法によれば、燃焼する水素の量を低減させることができる。その上、上記第２の方法によれば、寿命安定性に優れた触媒を用いるので、エポキシドや、アルコールおよび／またはケトン、

それぞれ長時間にわたって安定的に、高選択率かつ高転化率で製造することができる。

以下に本発明を詳しく説明する。

本発明にかかる第1の炭化水素の部分酸化用触媒（以下、単に触媒（1）と記す）は、金、酸化チタン（チタニア）、および、比表面積が50 m<sup>2</sup> / g以上の担体含有している。

上記の金は、ナノメートル（nm）サイズ（直径10ナノメートル以下）の粒子径を有する粒子、即ち、いわゆる超微粒子が好適である。触媒（1）における金の担持量（含有量）は、0.001重量%以上が好ましく、0.005～5重量%の範囲内がより好ましく、0.01重量%～1.0重量%の範囲内がさらに好ましく、0.05重量%～0.2重量%の範囲内が最も好ましい。

金の担持量が0.001重量%よりも少ないと、触媒（1）の活性が低下するので好ましくない。一方、金の担持量を5重量%よりも多くしても、金を上記の範囲内で担持させた場合と比較して、触媒（1）の活性の更なる向上は殆ど望めず、金が無駄になるので好ましくない。

上記酸化チタンの結晶構造は、特に限定されるものではないが、非晶質またはアナターゼ型であることが望ましい。また、酸化チタンは、他の酸化物との複合体として存在していてもよい。触媒（1）における酸化チタンの担持量（含有量）は、0.1重量%～20重量%の範囲内が好ましく、0.5重量%～10重量%の範囲内がより好ましい。従って、金の含有量が0.005重量%～5重量%であり、かつ、酸化チタンの含有量が0.1重量%～20重量%であることが特に好ましい。

酸化チタンの担持量が0.1重量%よりも少ないと、触媒（1）の活

性が低下するので好ましくない。一方、酸化チタンの担持量を20重量%よりも多くしても、酸化チタンを上記の範囲内で担持させた場合と比較して、触媒(1)の活性の更なる向上は殆ど望めない。

金および酸化チタンを比表面積が $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の担体に固定化(担持)することにより、触媒(1)の活性が向上する。上記の担体としては、具体的には、例えば、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、およびこれらの複合体；ゼオライト等の結晶性メタロシリケート；等が挙げられる。これらのうち、酸化ケイ素および／または酸化アルミニウムがより好ましく、酸化ケイ素が特に好ましい。

また、担体の結晶構造、形状、大きさ等は、特に限定されるものではないが、その比表面積は、 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることが好ましく、 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることがより好ましい。比表面積を $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上にすることにより、触媒(1)の性能がより一層向上する。つまり、逐次酸化等の副反応がより一層抑制され、効率的に炭化水素を部分酸化することができると共に、燃焼される水素の量をより一層低減することができる。

尚、酸化ケイ素と酸化アルミニウムとを併用する場合における両者の割合は、特に限定されるものではない。また、本発明において、「酸化ケイ素および酸化アルミニウムを含有する」とは、ゼオライト(アルミノシリケート)やシリカアルミナを含有する場合も含むこととする。

また、触媒(1)は、その活性を損なわない程度において、比表面積が $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 未満の担体をさらに含んでいてもよい。つまり、本発明にかかる触媒(1)は、比表面積が $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の担体(以下、単に担体と称する)上に、金および酸化チタンを担持してなっている。尚、

錯体等のチタン化合物を担体に担持した後、焼成することにより、該担体上に酸化チタンを担持することもできる。

触媒(1)の調製方法、つまり、金および酸化チタンを担体に固定化する固定化方法としては、例えば、析出沈殿法、共沈法、含浸法等が挙げられるが、特に限定されるものではない。また、担体に、金および／または金化合物の粉末、並びに、酸化チタンの粉末を吹き付ける等の操作を行うことにより、金および酸化チタンを担体に付着させて固定化することもできる。上記の固定化方法により、金および酸化チタンは、比較的均一な分布でもって、担体上に強固に固定化される。

尚、金と酸化チタンとを担体に別個に担持させる場合には、酸化チタンを担持させた後、金を担持させる方法が好適である。また、酸化チタンに金を担持させた後、該酸化チタン担持金を担体に担持させることもできる。さらに、酸化チタンは、酸化ケイ素や酸化アルミニウム等の担体に、いわゆるコーティング、或いは、いわゆる島状構造をなすように分散することにより、担持させることもできる。

金を担体に固定化する固定化方法としては、具体的には、例えば、担体に酸化チタンを担持させた後、上記担体を金化合物を含む水溶液に浸漬し、該担体上に金沈殿物を析出させる方法を採用することができる。上記の金化合物は、水溶性であればよく、特に限定されるものではない。水溶液の温度は、特に限定されるものではないが、30℃～80℃程度が好適である。また、この場合、必要に応じて、水溶液のpHを6～10の範囲内に調節してもよく、さらに、触媒(1)における金の担持量を多くするためや、金超微粒子の粒子径を小さくするために、上記水溶液に界面活性剤や、カルボン酸および／またはその塩を添加してもよい。

該界面活性剤としては、具体的には、例えば、炭素数が 8 以上の長鎖アルキル（アリール）スルホン酸およびその塩、長鎖アルキル（アリール）カルボン酸およびその塩等が挙げられる。また、該カルボン酸およびその塩としては、具体的には、例えば、クエン酸およびそのナトリウム塩やマグネシウム塩等が挙げられる。

以上のように、本発明にかかる第 1 の炭化水素の部分酸化用触媒は、金、酸化チタン、および、比表面積が  $50 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上の担体含有している。これにより、水素と酸素との存在下で炭化水素を部分酸化する反応に対する活性や選択性に優れた部分酸化用触媒を提供することができる。

本発明にかかる第 2 の炭化水素の部分酸化用触媒（以下、単に触媒（2）と記す）は、金と、チタン含有金属酸化物と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、およびタリウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種の元素とを含んでいる。

上記の金は、直径 10 ナノメートル（nm）以下の粒子径を有する粒子、即ち、いわゆる超微粒子が好適である。また、上記の金は、チタン含有金属酸化物に担持されていることが望ましい。

触媒（2）における金の担持量は、0.001 重量％以上が好ましく、0.005 重量％～5 重量％の範囲内がより好ましく、0.01 重量％～1 重量％の範囲内がさらに一層好ましく、0.02 重量％～0.5 重量％の範囲内が最も好ましい。金の担持量が 0.001 重量％より少ないと、触媒（2）の活性が低下するので好ましくない。一方、金の担持量を 5 重量％より多くしても、金を上記の範囲内で担持させた場合と比較して、触媒（2）の活性の更なる向上が望めず、金が無駄になるので

好ましくない。

上記のチタン含有金属酸化物は、チタンを含有する金属酸化物であればよく、特に限定されるものではない。即ち、チタン含有金属酸化物は、チタニア（即ち、二酸化チタン： $\text{TiO}_2$ ）、および／または、チタンを  
5 含む複合酸化物（以下、チタン含有複合酸化物と称する）を含んでいればよく、必要に応じて、チタンを含まない金属酸化物、例えば、アルミナ、シリカ等を含んでいてもよい。

上記のチタニアとしては、特に限定されるものではないが、非晶質またはアナターゼ型の結晶構造を有するチタニアが望ましい。また、上記  
10 のチタン含有複合酸化物としては、例えば、チタニア－ジルコニア、チタニア－ジルコニア、 $\text{FeTiO}_3$ 、 $\text{CaTiO}_3$ 、 $\text{SrTiO}_3$ 等のチタンと他の金属との複合酸化物；チタノシリケート等のチタンがゼオライト格子内に組み込まれたゼオライト系化合物等が挙げられる。チタニアやチタン含有複合酸化物の形状は、特に限定されるものではなく、  
15 粉体状で用いてもよく、他の各種の形状に成形して用いてもよい。

また、上記のチタニアおよび／またはチタン含有複合酸化物は、触媒（2）の活性を向上させるために、担体（支持体）に担持（固定）させた状態で用いることが好ましい。

上記担体としては、チタンを含まない金属酸化物や各種金属からなる  
20 担体を用いることができる。上記担体としては、具体的には、例えば、アルミナ（酸化アルミニウム）、シリカ（二酸化ケイ素： $\text{SiO}_2$ ）、マグネシア（酸化マグネシウム： $\text{MgO}$ ）、コージェライト、酸化ジルコニウム、および、これらの複合酸化物等からなるセラミックス；ゼオライト等の結晶性メタロシリケート；各種金属からなる発泡体；各種金属

からなるハニカム担体；各種金属のペレット等が挙げられる。

上記担体は、アルミナおよび／またはシリカを含有することがより好ましく、シリカを含有することが特に好ましい。ここで、「アルミナおよびシリカを含有する」とは、ゼオライト（アルミノシリケート）やシリカアルミナを含有する場合も含むこととする。

上記担体の結晶構造、形状、大きさ等は、特に限定されるものではないが、担体の比表面積は、 $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることが好ましく、 $1000 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上であることがより好ましい。担体の比表面積を $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上にすることにより、触媒（２）の性能がより一層向上する。

つまり、逐次酸化等の副反応がより一層抑制され、効率的に炭化水素を部分酸化することができる。尚、錯体等のチタン化合物を担体に担持した後、焼成することにより、該担体上にチタンあるいはチタン含有複合酸化物を担持することもできる。

触媒（２）におけるチタンの含有量は、 $\text{TiO}_2$ に換算して、 $0.1$ 重量％～ $20$ 重量％の範囲内が好ましく、 $0.5$ 重量％～ $10$ 重量％の範囲内がより好ましい。チタンの含有量が $0.1$ 重量％（ $\text{TiO}_2$ 換算）よりも少ないと、触媒（２）の活性が低下するので好ましくない。一方、チタンの含有量を $20$ 重量％（ $\text{TiO}_2$ 換算）より多くしても、チタンを上記の範囲内で含有させた場合と比較して、触媒（２）の活性の更なる向上は殆ど望めない。

本発明にかかる触媒（２）は、上記の金およびチタン含有金属酸化物に加えて、アルカリ金属、アルカリ土類金属、およびタリウムからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素を含んでいる。上記のアルカリ金属としては、 $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Rb}$ 、 $\text{Cs}$ 、 $\text{Fr}$ を用いることができ、

上記のアルカリ土類金属としては、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、Raを用いることができる。

上記元素としては、K、Rb、およびCsからなる群より選ばれる少なくとも1種、あるいは、Mg、Ca、Sr、およびBaからなる群より選ばれる少なくとも1種がさらに好ましい。これにより、触媒(2)の性能がより一層向上する。つまり、逐次酸化等の副反応がより一層抑制され、効率的に炭化水素を部分酸化することができる。

上記の元素は、触媒(2)中において、金属単体として存在していてもよく、他の成分、例えば、チタン含有金属酸化物の結晶構造中に取り込まれていてもよい。また、上記の元素は、前記の担体(支持体)に含まれていてもよいが、その場合は上に示した効果は期待できない。従って、担体(支持体)を別途使用する場合には、担体(支持体)に含まれる上記の元素(例えば、マグネシア担体におけるアルカリ土類金属であるMg)の量は、効果が期待される含有量の規定から除外されるものとする。

触媒(2)におけるアルカリ金属、アルカリ土類金属、およびタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素(以下、適宜、特定元素と称する)の含有量は、触媒(2)全体重量に対して、金属単体として、0.001重量%~20重量%の範囲内であることが好ましく、0.005重量%~5重量%の範囲内であることがより好ましく、0.01重量%~2重量%の範囲内であることがさらに好ましい。但し、別途使用される前記の担体に含まれるこれら特定元素は、この含有量の規定から除外される。

上記の特定元素の担持量が0.001重量%より少ないと、特定元素



を添加したことによる効果が認められなくなるので、好ましくない。一方、上記の特定元素の担持量が20重量%より多くなると、上記の範囲内で特定元素を添加した場合と比較して、もはや特定元素を添加したことによる効果が認められず、むしろ触媒(2)の性能の低下をきたすので、好ましくない。

次に、触媒(2)の調製方法について説明する。

触媒(2)の調製方法は、金と、チタン含有金属酸化物と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、およびタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素とを含む構成となるように調製する方法であればよく、特に限定されるものではない。

触媒(2)の調製方法としては、特に限定されるものではないが、金超微粒子をチタン含有金属酸化物に担持させて金超微粒子とチタン含有金属酸化物とからなる触媒(以下、金超微粒子-チタン含有金属酸化物触媒と称する)を調製した後、アルカリ金属、アルカリ土類金属、およびタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を上記金超微粒子-チタン含有金属酸化物触媒に担持させる方法；チタン含有金属酸化物に上記特定元素を担持させた後に、金超微粒子をチタン含有金属酸化物に担持させる方法；チタン含有金属酸化物に対して、金超微粒子を担持させると同時に上記特定元素を担持させる方法等が挙げられる。

触媒(2)の調製方法としては、上記例示のうち、第2、3の方法、即ち、金をチタン含有金属酸化物に担持させる前に、あるいは、金をチタン含有金属酸化物に担持させると同時に、アルカリ金属、アルカリ土類金属、およびタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種の元素を上記チタン含有金属酸化物に担持させる方法がより好ましい。

金超微粒子をチタン含有金属酸化物に担持させて金超微粒子-チタン含有金属酸化物触媒を調製した後、上記特定元素を添加する第1の方法において、金超微粒子をチタン含有金属酸化物に担持させる方法としては、例えば、金または金化合物を用いる、析出沈殿法、共沈法、含浸法、  
5 化学蒸着法等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

金超微粒子をチタン含有金属酸化物に担持させて金超微粒子-チタン含有金属酸化物触媒を調製する方法としては、具体的には、例えば、チタニアおよび／またはチタン含有複合酸化物を担体に担持させた後、上記担体を金化合物を含む水溶液に浸漬し、該担体上に金沈殿物を析出させる方法；チタニアおよび／またはチタン含有複合酸化物からなる担体を金化合物を含む水溶液に浸漬し、該担体上に金沈殿物を析出させる方法等を採用することができる。これらの担持方法により、金超微粒子が、比較的均一な分布でもって、担体上に強固に固定化される。金超微粒子と酸化チタンとを担体に別個に担持させる場合には、酸化チタンを担持  
10 させた後、金を担持させる方法が好適である。

また、チタニアおよび／またはチタン含有複合酸化物を、シリカやアルミナ等の担体に担持させる方法としては、析出沈殿法、共沈法、含浸法、コーティング、或いは、いわゆる島状構造をなすように分散することにより、担持させることもできる。

20 上記の金化合物は、水溶性であればよく、特に限定されるものではないが、例えば、塩化金酸を用いることができる。水溶液の温度は、特に限定されるものではないが、30℃～80℃程度が好適である。また、この場合、必要に応じて、水溶液のpHを6～10の範囲内に調節してもよく、さらに、触媒(2)における金の担持量を多くするためや、金

超微粒子の粒子径を小さくするために、上記水溶液に界面活性剤や、カルボン酸および／またはその塩を添加してもよい。

該界面活性剤としては、具体的には、例えば、炭素数が8以上の長鎖アルキル（アリール）スルホン酸およびその塩、長鎖アルキル（アリー  
5 ル）カルボン酸およびその塩等が挙げられる。また、該カルボン酸およびその塩としては、具体的には、例えば、クエン酸およびそのナトリウム塩やマグネシウム塩等が挙げられる。

上記の第1の方法において、金超微粒子-チタン含有金属酸化物触媒に上記特定元素を添加する方法としては、含浸法等の従来より一般に用  
10 いられている方法が使用できる。含浸法を用いる場合には、具体的には、上記特定元素を含有する水溶液、例えば、炭酸カリウム、炭酸セシウム、炭酸ルビジウム等のアルカリ金属炭酸塩の水溶液に、金超微粒子-チタン含有金属酸化物触媒の粉体または成形体を浸し、水を留去することで特定元素を強制的に金超微粒子-チタン含有金属酸化物触媒に担持させ  
15 ればよい。

チタン含有金属酸化物に上記特定元素を添加した後に、金超微粒子をチタン含有金属酸化物に担持させる第2の方法としては、例えば、チタン含有金属酸化物に上記特定元素を含浸させる方法等により得られた特定元素を含むチタン含有金属酸化物に対して、金または金化合物を用い  
20 て、析出沈澱法、共沈法、含浸法、化学蒸着法等により金超微粒子を担持させる方法等を用いることができる。

尚、チタン含有金属酸化物に上記特定元素を含浸させて特定元素を含むチタン含有金属酸化物を得る方法としては、上記特定元素を含有する水溶液、例えば、アルカリ金属炭酸塩の水溶液に、チタン含有金属酸化

物の粉体または成形体を浸して、水を留去する方法等を用いることができる。

また、特定元素を含むチタン含有金属酸化物は、シリカ等の担体に対して、チタニアおよび／またはチタン含有複合酸化物と、上記特定元素  
5 含有する酸化物、例えば、酸化マグネシウム等のアルカリ土類金属の酸化物とを同時に担持させる方法によっても得ることができる。

チタン含有金属酸化物に金超微粒子を担持させると同時に上記特定元素を添加する第3の方法としては、例えば、金化合物の水溶液のpHを中和剤によって調節した後にチタン含有金属酸化物を投入する析出沈  
10 法によって金をチタン含有金属酸化物に担持させる際に、pHを調節する中和剤として、上記特定元素を含有する水溶液（例えば、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物の水溶液）を用いる方法等が挙げられる。

以上のように、本発明にかかる第2の炭化水素の部分酸化用触媒は、金と、チタン含有金属酸化物と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、お  
15 よびタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種とを含んでいる。

上記の構成によれば、水素および酸素の存在下で炭化水素を部分酸化する反応に対する活性や選択性に優れた部分酸化用触媒を提供することができる。従って、上記第2の部分酸化用触媒は、オレフィン系炭化水素の部分酸化によってエポキシドを製造するための触媒として、あるい  
20 は、飽和炭化水素の部分酸化によってアルコールおよび／またはケトンを製造するための触媒として、好適に用いることができる。

本発明にかかる炭化水素の部分酸化方法は、上記の触媒（1）または触媒（2）を用いて、酸素および水素の存在下で、炭化水素を部分酸化する方法である。上記の部分酸化方法において、原料として用いられ

る炭化水素としては、飽和炭化水素、およびオレフィン系炭化水素等の不飽和炭化水素が挙げられる。

これによれば、炭化水素としてオレフィン系炭化水素を用いることにより、オレフィン系炭化水素（不飽和炭化水素）の二重結合が選択的に酸化されて、エポキシドが選択的に生成される。また、炭化水素として飽和炭化水素を用いることにより、飽和炭化水素の二級炭素－水素結合および三級炭素－水素結合が選択的に酸化される。即ち、上記の部分酸化反応における飽和炭化水素の炭素－水素結合の反応性の順序は、「三級炭素＞二級炭素＞一級炭素」であり、一級炭素－水素結合は、殆ど酸化されない。そして、二級炭素－水素結合が酸化されることにより、ケトンが主に生成し、三級炭素－水素結合が酸化されることにより、アルコールが主に生成する。

上記の飽和炭化水素は、特に限定されるものではないが、炭素数 3 ～ 12 の化合物がより好ましい。該飽和炭化水素としては、具体的には、例えば、プロパン、*n*－ブタン、イソブタン、シクロブタン、*n*－ペンタン、2－メチルブタン、シクロペンタン、*n*－ヘキサン、2－メチルペンタン、3－メチルペンタン、シクロヘキサン、2－エチルヘキサン、*n*－オクタン等が挙げられる。

上記のオレフィン系炭化水素（不飽和炭化水素）は、オレフィン二重結合を有する化合物であればよく、特に限定されるものではないが、炭素数 2 ～ 12 の化合物がより好ましい。該オレフィン系炭化水素としては、具体的には、例えば、エチレン、プロピレン、1－ブテン、イソブチレン、1－ペンテン、2－メチル－1－ブテン、3－メチル－1－ブテン、1－ヘキセン、2－メチル－1－ペンテン、3－メチル－1－ペ

ンテン、4-メチル-1-ペンテン、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン等の末端オレフィン類；2-ブテン、2-ペンテン、シクロペンテン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、シクロヘキセン、1-メチル-1-シクロペンテン、3-メチル-1-シクロペンテン等の内部オレフィン類；1, 5 3-ブタジエン等のジエン類等が挙げられる。

本発明にかかる部分酸化方法では、炭化水素として上記例示のオレフィン系炭化水素を用いることにより、各々、対応するエポキシドとして、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1, 2-エポキシブタン、2-メチル-1, 2-エポキシプロパン、1, 2-エポキシペンタン、2-メチル-1, 2-エポキシブタン、3-メチル-1, 2-エポキシブタン、1, 2-エポキシヘキサン、2-メチル-1, 2-エポキシペンタン、3-メチル-1, 2-エポキシペンタン、4-メチル-1, 2-エポキシペンタン、(1, 2-エポキシエチル)ベンゼン（即ち、スチレンオキシド）、(1-メチル-1, 2-エポキシエチル)ベンゼン；10 2, 3-エポキシブタン、2, 3-エポキシペンタン、1, 2-エポキシシクロペンタン（即ち、シクロペンテンオキシド）、2, 3-エポキシヘキサン、3, 4-エポキシヘキサン、1, 2-エポキシシクロヘキサン（即ち、シクロヘキセンオキシド）、1-メチル-1, 2-エポキシシクロペンタン、3-メチル-1, 2-エポキシシクロペンタン；1, 15 2-エポキシブテンが得られる。

本発明にかかる炭化水素を部分酸化する反応は、気相で行うことが望ましいが、液相で行うこともできる。以下の説明においては、上記の反応を気相で行う場合を例に挙げることにする。

触媒（触媒（1）または触媒（2））の使用量は、例えば、金および

チタンの含有量、酸化チタンの担持量、炭化水素の種類、反応条件等に応じて設定すればよく、特に限定されるものではないが、反応時の炭化水素の空間速度 (SV) が、 $100 \text{ hr}^{-1} \cdot \text{ml} / \text{g} \cdot \text{cat.} \sim 10,000 \text{ hr}^{-1} \cdot \text{ml} / \text{g} \cdot \text{cat.}$  (触媒 1 g 当たりの空間速度) の範囲内となる量が好適である。

水素 (分子状水素) は、還元剤として作用する。水素の使用量は、特に限定されるものではないが、水素と炭化水素との体積比 (水素 / 炭化水素) が  $1 / 10 \sim 100 / 1$  の範囲内となる量が好適である。そして、水素の割合が多いほど、反応速度が大きくなるので、上記の体積比は、  
10  $100 / 1$  に近い方がより好ましい。尚、水素が存在しない場合には、炭化水素は、完全酸化されて二酸化炭素および水となる。従って、この場合には、アルコールやケトン、エポキシドを得ることができない。

本発明における炭化水素を部分酸化する反応は、炭化水素、酸素 (分子状酸素)、および水素を含む原料ガスと、触媒 (1) または触媒 (2)  
15 ) とを接触させることにより進行する。従って、反応方法としては、例えば、反応装置に触媒 (1) または触媒 (2) を充填し、該反応装置内に上記の原料ガスを流通させる方法が好適である。これにより、アルコールおよび / またはケトン、或いは、エポキシド (以下、目的物と称する) を含む生成ガスを得ることができる。

20 尚、反応方式は、特に限定されるものではないが、上記の反応がいわゆる気相不均一触媒反応であるので、連続方式が好適である。また、原料ガスは、必要に応じて、窒素やヘリウム、アルゴン、二酸化炭素等の不活性ガスを含んでいてもよい。つまり、炭化水素は、必要に応じて、不活性ガスによって希釈されていてもよい。

反応温度は、炭化水素の種類等に応じて設定すればよく、特に限定されるものではないが、該炭化水素や目的物が気体として存在し得る温度、例えば、 $0^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$ の範囲内が好適であり、 $100^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ の範囲内が最適である。反応温度が極端に高い場合には、炭化水素や目的物の燃焼反応、即ち、二酸化炭素および水の生成が起こり易くなると共に、燃焼される水素の量が増加する。従って、目的物を効率的に製造することができなくなる。しかしながら、反応温度を比較的高く維持することにより、部分酸化反応も効率的に進行するため、本発明においては、反応温度を $100^{\circ}\text{C}$ 以上とすることが好ましい。本発明においては、反応温度を $100^{\circ}\text{C}$ 以上の高温にしても、炭化水素や目的物の燃焼反応を抑制することができる。

また、反応圧力は、反応温度等の反応条件に応じて設定すればよく、特に限定されるものではないが、炭化水素や目的物が気体として存在し得る圧力が望ましく、 $0.05\text{ MPa} \sim 5\text{ MPa}$ の範囲内が好適である。

15 反応時間は、反応温度や反応圧力等の反応条件に応じて設定すればよく、特に限定されるものではない。

尚、炭化水素を部分酸化する反応を液相で行う場合には、反応温度は、該炭化水素や目的物が液体として存在し得る温度、例えば、 $0^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲内が好適である。また、反応圧力は、炭化水素や目的物が液体として存在し得る圧力とすればよい。

20

或いは、反応に対して不活性な溶媒を用いて、上記の反応を液相で行うこともできる。溶媒を用いる反応方法としては、例えば、触媒(1)または触媒(2)を溶媒に懸濁させてなる懸濁液に前記の原料ガスをバブリングさせる方法が好適である。該溶媒としては、例えば、ベンゼン



等の芳香族炭化水素、塩化メチレン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

5 以上のように、本発明にかかる炭化水素の部分酸化方法は、触媒（１）または触媒（２）を用いて、炭化水素を、酸素および水素の存在下で部分酸化する方法である。

上記方法によれば、触媒（１）を用いた場合においては、金、酸化チタン、および担体の相乗効果により、即ち、これら成分が特異的かつ相乗的に効果を発揮することにより、簡単かつ効率的に炭化水素を部分酸化することができる。

10 このように、気相で直接酸化、つまり、気相酸化反応することにより、反応工程が一工程（一段階）となり、飽和炭化水素からアルコールおよび／またはケトンを高選択率かつ高転化率で得ることができ、不飽和炭化水素からエポキシドを高選択率かつ高転化率で得ることができると共に、燃焼される水素の量を低減することができる。

15 また、上記方法によれば、触媒（２）を用いた場合には、触媒（２）に含まれる、金、チタン含有金属酸化物、並びに、アルカリ金属、アルカリ土類金属、およびタリウムからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素の相乗効果により、簡単かつ効率的に炭化水素を部分酸化することができる。これにより、一工程（一段階）で、オレフィン系炭化水素  
20 からエポキシドを、飽和炭化水素からアルコールおよび／またはケトン  
を、それぞれ、高選択率かつ高転化率で得ることができる。

上記触媒（２）におけるアルカリ金属、アルカリ土類金属、およびタリウムからなる群より選ばれる少なくとも１種の元素の添加効果は、特に、エポキシド生成の活性、およびエポキシドの選択性を向上させると

いう点にある。

上記特定元素の作用原理は、今のところ不明であるが、上記特定元素を添加していない触媒を用いてオレフィン系炭化水素のエポキシ化反応を行うと、エポキシドが異性化して生成したと思われるアルデヒドやケ  
5 トンといった化合物の生成割合が増加したり、また、水素の転化率が上昇するなどの傾向があるという知見が得られている。このため、上記特定元素の作用原理としては、塩基性を示す上記の特定元素の添加により担体の持つ強酸点が被毒を受けて、エポキシドの異性化反応等の逐次的な副反応が抑制されるということや、また、上記特定元素の存在によ  
10 って触媒表面の物性が改質されて水素の反応性が向上すること等が考えられる。なお、強酸によってエポキシドの異性化反応が進行することは、一般的にもよく知られていることである。

また、上記特定元素の添加効果として、その他にも、触媒の寿命安定性を向上させる効果が挙げられる。即ち、上記特定元素の添加により、  
15 副生成物の生成が抑制されることによって、副生成物に起因すると思われる樹脂状物が触媒表面に蓄積することが抑制され、結果的に触媒の経時的劣化が抑制されるという副次的効果もたらされるのである。

本発明のさらに他の目的、特徴、および優れた点は、以下に示す記載によって十分わかるであろう。

20

#### 発明を実施するための最良の形態

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。

#### 〔実施例 1〕

酸化チタン(II)アセチルアセトナート 1.96 g を含むメチルアルコール溶液 500 ml に、担体としての酸化ケイ素（商品名・キャリアクト Q-10、富士シリシア化学株式会社製；比表面積  $326 \text{ m}^2/\text{g}$ 、10 メッシュ～20 メッシュ、粒子径  $840 \mu\text{m} \sim 1,700 \mu\text{m}$ ）60 g を浸漬した後、エバポレータを用いてメチルアルコールを留去した。得られた固形物を  $120^\circ\text{C}$  で 12 時間乾燥させた後、空气中で  $600^\circ\text{C}$ 、3 時間、焼成することにより、酸化ケイ素担持酸化チタンを得た。該担体における酸化チタンの担持量は、1 重量%であった。

次に、テトラクロロ金(III)酸 0.344 g を水に溶解し、水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH 8.8 に調節することにより、テトラクロロ金(III)酸水溶液 500 ml を調製した。この水溶液に、 $70^\circ\text{C}$  で、上記の酸化ケイ素担持酸化チタン 10 g を添加し、1 時間攪拌して該酸化ケイ素担持酸化チタンを懸濁させると共に、その表面に金沈澱物を固定化した。

その後、懸濁液を濾過し、濾残を水洗して乾燥させた。次いで、該濾残を、空气中で  $400^\circ\text{C}$ 、3 時間、焼成することにより、部分酸化用触媒としての酸化ケイ素担持酸化チタン担持金を得た。

一方、濾液および水洗液中の金の含有量、つまり、担持されなかった金の量を、誘導結合高周波プラズマ分光分析 (ICP) によって測定した。そして、仕込んだテトラクロロ金(III)酸中の金の量から、測定によって求められた金の量を差し引くことにより、酸化ケイ素担持酸化チタンに担持された金の担持量を算出した。その結果、酸化ケイ素担持酸化チタン担持金における金の担持量は、0.37 重量%であった。

次に、炭化水素（不飽和炭化水素）としてのプロピレンの部分酸化反

- 応に対する上記酸化ケイ素担持酸化チタン担持金の性能を調べた。即ち、得られた酸化ケイ素担持酸化チタン担持金 1.0 g を、内径 8 mm のステンレス製反応セル（反応装置）に充填した。一方、プロピレン、水素、酸素、およびアルゴンを、体積比（プロピレン／水素／酸素／アルゴン）が 10／10／10／70 となるように混合することにより、原料ガスを調製した。そして、酸化ケイ素担持酸化チタン担持金層の温度を 150℃ に加熱した後、該反応セル内に、上記の原料ガスを、3 気圧に加圧し、流速 5,000 ml/hr（標準状態）で流通させ、プロピレンを 150℃ で反応させた。
- 10 反応開始 30 分後に、反応セル出口の生成ガスを採取し、ガスクロマトグラフィー（GC）を用いて、その組成を分析した。その結果、プロピレンの転化率は、6.8% であり、エポキシドであるプロピレンオキシドへの選択率は、91.0% であり、水素の転化率は、36.4% であった。上記の結果から、プロピレンオキシドの空時収率は、80.2 g/hr/kg・cat.（触媒 1 kg 当たりの空時収率）および 21.7 g/hr/g・Au（Au 1 g 当たりの空時収率）であった。
- 15

〔実施例 2〕

- チタン(IV)テトラブトキシド 5.12 g と 2,4-ペンタンジオン 4.51 g とを含むメチルアルコール溶液 500 ml に、担体としての酸化ケイ素（商品名・キャリアクト Q-15, 富士シリシア化学株式会社製；比表面積 196 m<sup>2</sup>/g、10 メッシュ～20 メッシュ、粒子径 840 μm～1,700 μm）60 g を浸漬した後、エバポレータを用いてメチルアルコールを留去した。得られた固形物を 120℃ で 12 時間乾燥させた後、空气中で 600℃、3 時間、焼成することにより、酸化ケ
- 20

イ素担持酸化チタンを得た。該担体における酸化チタンの担持量は、2重量%であった。

次に、テトラクロロ金(III)酸 0.172 g を水に溶解し、水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH 8.5 に調節することにより、テトラクロ  
5 ロ金(III)酸水溶液 500 ml を調製した。この水溶液に、70℃で、  
上記の酸化ケイ素担持酸化チタン 10 g を添加し、1時間攪拌して該酸化ケイ素担持酸化チタンを懸濁させると共に、その表面に金沈澱物を固定化した。

その後、懸濁液を濾過し、濾残を水洗して乾燥させた。次いで、該濾  
10 残を、空气中で 300℃、3時間、焼成することにより、部分酸化用触媒としての酸化ケイ素担持酸化チタン担持金を得た。

上記の酸化ケイ素担持酸化チタン担持金における金の担持量を、実施例 1 と同様にして算出した。その結果、金の担持量は、0.22 重量%であった。

15 次に、実施例 1 の反応および分析等と同様の反応および分析等を行うことにより、プロピレンの部分酸化反応に対する上記酸化ケイ素担持酸化チタン担持金の性能を調べた。その結果、プロピレンの転化率は、5.4%であり、プロピレンオキシドへの選択率は、93.2%であり、水素の転化率は、23.3%であった。上記の結果から、プロピレンオキシ  
20 シドの空時収率は、65.2 g/hr/kg·cat. および 29.6 g/hr/g·Au (Au 1 g 当たりの空時収率) であった。

〔比較例 1〕

テトラクロロ金(III)酸 0.172 g を水に溶解し、水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH 8.8 に調節することにより、テトラクロロ金(

III)酸水溶液 2, 0 0 0 m l を調製した。この水溶液に、7 0 °C で、酸化チタン（商品名・チタニア P - 2 5, 日本アエロジル株式会社製）2 0 g を添加し、1 時間攪拌して該酸化チタンを懸濁させると共に、その表面に金沈澱物を固定化した。

- 5      その後、懸濁液を濾過し、濾残を水洗した。次いで、該濾残を、成錠機を用いて 1 m m  $\phi$   $\times$  2 m m の円柱状の成型物に成形した。得られた成型物を 1 2 0 °C で 1 2 時間乾燥させた後、空気中で 4 0 0 °C、3 時間、焼成することにより、比較用の酸化チタン担持金を得た。つまり、酸化ケイ素または酸化アルミニウムを担体として用いないで、酸化チタン担持金を調製した。上記の比較用酸化チタン担持金における金の担持量を、  
10    実施例 1 と同様にして算出した。その結果、金の担持量は、0. 4 9 重量%であった。

- 次に、実施例 1 の反応および分析等と同様の反応および分析等を行うことにより、プロピレンの部分酸化反応に対する上記比較用酸化チタン担持金の性能を調べた。上記の比較用触媒（比較用酸化チタン担持金）  
15    について、温度上昇により触媒性能が向上するかを調べるために、8 0 °C、1 2 0 °C、および 1 5 0 °C の 3 点の反応温度で、それぞれ実施例 1 と同様の操作により反応を行った。

- その結果、反応温度が 8 0 °C の場合には、プロピレンの転化率は 1. 2 %、プロピレンオキシドへの選択率は 8 9. 5 % であり、水素の転化率は 1 2. 7 % であった。上記の結果から、プロピレンオキシドの空時  
20    収率は、1 3. 9 g / h r / k g  $\cdot$  cat. であった。

また、反応温度が 1 2 0 °C の場合には、プロピレンの転化率は 1. 8 %、プロピレンオキシドへの選択率は 5 3. 1 % であり、水素の転化率

は29.3%であった。上記の結果から、プロピレンオキシドの空時収率は、12.4 g/hr/kg·cat. および2.5 g/hr/g·Au (Au 1 g当たりの空時収率) であった。

さらに、反応温度が150℃の場合には、プロピレンの転化率は2.4%、プロピレンオキシドへの選択率は38.6%であり、水素の転化率は44.1%であった。上記の結果から、プロピレンオキシドの空時収率は、12.0 g/hr/kg·cat. であった。

このように、比較用触媒は、100℃以上のような高い反応温度で使用する、プロピレンおよび水素の転化率は向上するものの、プロピレンオキシドへの選択率が顕著に低下するため、プロピレンオキシドの収率が低下することが分かる。

#### (実施例3)

実施例1におけるプロピレンの部分酸化反応において、原料ガスの体積比(プロピレン/水素/酸素/アルゴン)を5/10/10/75とし、原料ガスの圧力(反応圧力)を常圧とし、反応温度を180℃に変更した以外は、実施例1の反応および分析等と同様の反応および分析等を行った。その結果、プロピレンの転化率は、8.5%であり、プロピレンオキシドへの選択率は、78.1%であり、水素の転化率は、43.3%であった。上記の結果から、プロピレンオキシドの空時収率は、43.1 g/hr/kg·cat. であった。

#### (実施例4)

実施例2におけるプロピレンの部分酸化反応において、反応温度を150℃から180℃に変更した以外は、実施例2の反応および分析等と同様の反応および分析等を行った。その結果、プロピレンの転化率は、

8. 3%であり、プロピレンオキシドへの選択率は、71.1%であり、水素の転化率は、62.0%であった。上記の結果から、プロピレンオキシドの空時収率は、76.5 g/hr/kg·cat.であった。

〔実施例5〕

5 実施例2におけるプロピレンの部分酸化反応において、原料ガスの流速を5,000 ml/hrから8,000 ml/hr（常圧状態）に変更した以外は、実施例2の反応および分析等と同様の反応および分析等を行った。その結果、プロピレンの転化率は、3.4%であり、プロピレンオキシドへの選択率は、93.0%であり、水素の転化率は、15.5%であった。上記の結果から、プロピレンオキシドの空時収率は、66.3 g/hr/kg·cat.であった。

〔実施例6〕

まず、焼成温度を600℃から800℃に変更した以外は実施例1と同様の操作を行い、酸化チタン担持酸化ケイ素（酸化チタンの担持量15 重量%）を得た。

次に、塩化金酸0.34 gを含む水溶液900 mlを70℃に加熱し、水酸化カリウム水溶液を用いて該水溶液のpHを8.9に調節した。その後、この水溶液を攪拌しながら、上記の酸化チタン担持酸化ケイ素20 gを投入し、70℃で1時間攪拌した。

20 次いで、この固形物を含む水溶液から上澄みを除去し、得られた固形物を、1,000 mlの水で3回洗浄した後、濾別した。その後、濾別した固形物を、120℃で12時間乾燥させた後、空气中、400℃で3時間焼成することにより、チタニア-シリカに金超微粒子が担持された触媒である金-チタニア-シリカ触媒を得た。上記金-チタニア-シ



リカ触媒に含まれる金の含有量を、蛍光X線分析により分析したところ、0.052重量%であった。

次に、上記金-チタニア-シリカ触媒を用いて、不飽和炭化水素としてのプロピレンの部分酸化反応を行った。即ち、まず、上記金-チタニア-シリカ触媒4gを、内径8mmのステンレス製反応器に充填した。次に、3気圧に加圧し、触媒層の温度を165℃に加熱した状態で、水素、酸素、プロピレン、およびアルゴンからなる体積比（水素／酸素／プロピレン／アルゴン）20／10／10／60の混合ガスを該反応器に、流速16,000ml/hrで流通させて反応を行った。

反応開始15分後に、反応器出口の生成ガスを採取し、ガスクロマトグラフィーを用いて、その組成を分析した結果、対応するエポキシドであるプロピレンオキシドの収率9.6%、水素転化率13.6%、プロピレンオキシドの空時収率90.7g/hr/kg·cat.であった。

#### 〔実施例7〕

まず、酸化チタン(II)アセチルアセトナートの量を1.96gから5.88gに変更した以外は実施例1と同様の操作を行い、酸化チタンの担持量が3重量%である酸化ケイ素担持酸化チタンを得た。

その後、上記の酸化ケイ素担持酸化チタンに、実施例6と同様の操作方法で金を担持して、金-チタニア-シリカ触媒を得た。上記金-チタニア-シリカ触媒に含まれる金の含有量を、蛍光X線分析により分析したところ、0.068重量%であった。

次に、上記金-チタニア-シリカ触媒を用いて、不飽和炭化水素としてのプロピレンの部分酸化反応を行った。即ち、まず、上記金-チタニア-シリカ触媒2gを、内径8mmのステンレス製反応器に充填した。

次に、3気圧に加圧し、触媒層の温度を165℃に加熱した状態で、水素、酸素、プロピレン、およびアルゴンからなる体積比（水素／酸素／プロピレン／アルゴン）40／10／10／40の混合ガスを、該反応器に流速8,000 ml/hrで流通させて反応を行った。

- 5 反応開始15分後に、反応器出口の生成ガスを採取し、ガスクロマトグラフィーを用いて、その組成を分析した結果、対応するエポキシドであるプロピレンオキシドの収率が6.9%、水素の転化率が5.9%、プロピレンオキシドの空時収率が65.9 g/hr/kg·cat.であった。

10 【実施例8】

酸化チタン(II)アセチルアセトナート1.96gを含むメチルアルコール溶液500mlに、担体としてのシリカ（商品名・シリカIDゲル、富士ダビソン株式会社製；比表面積291m<sup>2</sup>/g、20メッシュ～42メッシュ）60gを浸漬した後、エバポレータを用いてメチルアルコールを留去した。得られた固形物を120℃で12時間乾燥させた後、  
15 空気中で600℃、3時間、焼成することにより、シリカ担持酸化チタンを得た。該担体における酸化チタンの担持量は、1重量%であった。

次に、テトラクロロ金(III)酸0.172gを水に溶解し、水酸化ナトリウム水溶液を用いてpH8.7に調節することにより、テトラクロ  
20 ロ金(III)酸水溶液500mlを調製した。この水溶液に、70℃で、上記のシリカ担持酸化チタン10gを添加し、1時間攪拌して該シリカ担持酸化チタンを懸濁させると共に、その表面に金沈殿物を固定化した。

その後、懸濁液を濾過し、濾残を水洗して乾燥させた。次いで、該濾残を、空気中で400℃、3時間、焼成することにより、部分酸化用触

媒としてのシリカ担持酸化チタン担持金を得た。

次に、炭化水素（飽和炭化水素）としてのプロパンの部分酸化反応に対する上記シリカ担持酸化チタン担持金の性能を調べた。即ち、得られたシリカ担持酸化チタン担持金 1.0 g を、内径 8 mm のガラス製反応セル（反応装置）に充填した。一方、プロパン、水素、酸素、およびアルゴン

5    アルゴンを、体積比（プロパン／水素／酸素／アルゴン）が 5／40／10／45 となるように混合することにより、原料ガスを調製した。そして、シリカ担持酸化チタン担持金属層の温度を 120℃ に加熱した後、該反応セル内に、上記の原料ガスを、常圧、流速 2,000 ml/hr（

10    標準状態）で流通させ、プロパンを 120℃ で反応させた。

反応開始 30 分後に、反応セル出口の生成ガスを採取し、ガスクロマトグラフィーを用いて、その組成を分析した。その結果、プロパンの転化率は、0.48% であり、ケトンであるアセトンへの選択率は、58.8% であ

15    った。上記の結果から、プロパンのアセトンへの空時収率は、1.5 g/hr/kg·cat. であ

#### 〔実施例 9〕

実施例 8 における炭化水素の部分酸化反応において、プロパンの代わりに、炭化水素（飽和炭化水素）としてのイソブタンを用いた以外は、実施例 8 の反応および分析等と同様の反応および分析等を行った。その

20    結果、イソブタンの転化率は、1.04% であり、アルコールである t-ブチルアルコールへの選択率は、84.8% であり、ケトンであるアセトンへの選択率は、7.7% であ

った。上記の結果から、イソブタンの t-ブチルアルコールへの空時収率は、5.8 g/hr/kg·cat. であ

## 〔比較例 2〕

テトラクロロ金(III)酸 0. 1 7 2 g を水に溶解し、水酸化ナトリウム水溶液を用いて pH 8. 0 に調節することにより、テトラクロロ金(III)酸水溶液 2, 0 0 0 ml を調製した。この水溶液に、7 0 °C で、酸化チタン（商品名・チタニア P-25, 日本アエロジル株式会社製）1 0 g を添加し、1 時間攪拌して該酸化チタンを懸濁させると共に、その表面に金沈澱物を固定化した。

その後、懸濁液を濾過し、濾残を水洗した。次いで、該濾残を、室温で 1 2 時間真空乾燥させた後、空気中で 4 0 0 °C、4 時間、焼成することにより、比較用の酸化チタン担持金（7 0 メッシュ〜1 2 0 メッシュ）を得た。つまり、酸化ケイ素または酸化アルミニウムを担体として用いないで、酸化チタン担持金を調製した。

次に、プロパンの部分酸化反応に対する上記比較用酸化チタン担持金の性能を調べた。即ち、得られた比較用酸化チタン担持金 0. 5 g を、内径 1 0 mm のガラス製反応セルに充填した。一方、プロパン、水素、酸素、およびアルゴンを、体積比（プロパン／水素／酸素／アルゴン）が 1 0 / 1 0 / 1 0 / 7 0 となるように混合することにより、原料ガスを調製した。そして、比較用酸化チタン担持金層の温度を水浴を用いて 8 0 °C に加熱した後、該反応セル内に、上記の原料ガスを、常圧、流速 2, 0 0 0 ml / hr（標準状態）で流通させ、プロパンを 8 0 °C で反応させた。

反応開始 3 0 分後に、反応セル出口の生成ガスを採取し、ガスクロマトグラフィーを用いて、その組成を分析した。その結果、プロパンの転化率は、0. 2 1 % であり、ケトンであるアセトンへの選択率は、1 4 .

6 %であった。上記の結果から、プロパンのアセトンへの空時収率は、  
0. 3 g / h r / k g · cat. であった。

〔比較例 3〕

比較例 2 における炭化水素の部分酸化反応において、プロパンの代わ  
5 りに、イソブタンを用いた以外は、比較例 2 の反応および分析等と同様  
の反応および分析等を行った。その結果、イソブタンの転化率は、0.  
3 9 %であり、アルコールである *t*-ブチルアルコールへの選択率は、  
4 6. 0 %であり、ケトンであるアセトンへの選択率は、1 0. 0 %で  
あった。上記の結果から、イソブタンの *t*-ブチルアルコールへの空時  
10 収率は、2. 4 g / h r / k g · cat. であった。

〔実施例 1 0〕

まず、塩化金酸 0. 3 4 g を含む水溶液 9 0 0 m l を 7 0 °C に加熱し、  
水酸化カリウム水溶液を用いて該水溶液の p H を 9. 5 に調節した。そ  
の後、この水溶液を攪拌しながら、実施例 6 と同様にして得た酸化チタ  
15 ン担持酸化ケイ素（酸化チタン担持量 1 重量 %）2 0 g を投入し、7 0  
°C で 1 時間攪拌した。

その後、この固形物を含む水溶液から上澄みを除去し、得られた固形  
物を、1. 0 0 0 m l の水で 3 回水洗した後、濾過した。その後、1 2  
0 °C で 1 2 時間乾燥させた後、空气中、4 0 0 °C で 3 時間焼成すること  
20 により、チタニアーシリカに金超微粒子が担持された触媒である金-チ  
タニアーシリカ触媒を得た。

次に、上記金-チタニアーシリカ触媒を用いて、不飽和炭化水素とし  
ての 1-ブテンの部分酸化反応を行った。即ち、まず、上記金-チタニ  
アーシリカ触媒 2 g を、内径 1 0 m m のガラス製反応器に充填した。次

に、常圧下、触媒層の温度を $190^{\circ}\text{C}$ に加熱した状態で、水素、酸素、1-ブテン、およびアルゴンからなる体積比（水素／酸素／1-ブテン／アルゴン） $20/5/20/55$ の混合ガスを該反応器に、流速 $8,000\text{ ml/hr}$ で流通させて反応を行った。

- 5 反応開始20分後に、反応器出口の生成ガスを採取し、ガスクロマトグラフィーを用いて、その組成を分析した結果、対応するエポキシドである1,2-エポキシブタンの収率が2.4%、水素の転化率が22.0%、1,2-エポキシブタンの空時収率が $61.7\text{ g/hr/kg}\cdot\text{cat.}$ であった。

10 〔実施例11〕

実施例10で調製した金-チタニア-シリカ触媒を用いて、不飽和炭化水素としてのcis-2-ブテンの部分酸化反応を行った。即ち、まず、上記金-チタニア-シリカ触媒2gを、内径10mmのガラス製反応器に充填した。次に、常圧下、触媒層の温度を $180^{\circ}\text{C}$ に加熱した状態

15 態で、水素、酸素、cis-2-ブテン、およびアルゴンからなる体積比（水素／酸素／cis-2-ブテン／アルゴン） $20/5/20/55$ の混合ガスを該反応器に、流速 $8,000\text{ ml/hr}$ で流通させて反応を行った。

- 20 反応開始20分後に、反応器出口の生成ガスを採取し、ガスクロマトグラフィーを用いて、その組成を分析した結果、対応するエポキシドである2,3-エポキシブタンの収率が3.6%、水素の転化率が31.8%、2,3-エポキシブタンの空時収率が $92.6\text{ g/hr/kg}\cdot\text{cat.}$ であった。

〔実施例12〕

実施例 10 で調製した金-チタニア-シリカ触媒を用いて、不飽和炭化水素としての *trans*-2-ブテンの部分酸化反応を行った。即ち、まず、上記金-チタニア-シリカ触媒 2 g を、内径 10 mm のガラス製反応器に充填した。次に、常圧下、触媒層の温度を 190 °C に加熱した状態  
5 状態で、水素、酸素、*trans*-2-ブテン、およびアルゴンからなる体積比（水素／酸素／*trans*-2-ブテン／アルゴン）20／5／20／55 の混合ガスを該反応器に、流速 8.000 ml/hr で流通させて反応を行った。

反応開始 20 分後に、反応器出口の生成ガスを採取し、ガスクロマト  
10 グラフィーを用いて、その組成を分析した結果、対応するエポキシドである 2,3-エポキシブタンの収率が 5.1 %、水素の転化率が 25.0 %、2,3-エポキシブタンの空時収率 131.1 g/hr/kg cat. であった。

〔実施例 13〕

15 実施例 10 で調製した金-チタニア-シリカ触媒を用いて、不飽和炭化水素としてのシクロヘキセンの部分酸化反応を行った。即ち、まず、上記金-チタニア-シリカ触媒 1 g を、内径 8 mm のステンレス製反応器に充填した。次に、常圧下、触媒層の温度を 190 °C に加熱した状態  
20 で、水素、酸素、シクロヘキセン、およびアルゴンからなる体積比（水素／酸素／シクロヘキセン／アルゴン）18.7／18.7／8.6／54 の混合ガスを該反応器に、流速 8.000 ml/hr で流通させて反応を行った。

反応開始 20 分後に、反応器出口の生成ガスを採取し、ガスクロマトグラフィーを用いて、その組成を分析した結果、対応するエポキシドで

あるシクロヘキセンオキシドの収率が1.7%、水素の転化率が14.1%、シクロヘキセンオキシドの空時収率が51.2 g/hr/kg cat.であった。

〔実施例14〕

- 5     まず、塩化金酸0.34 gを含む水溶液900 mlを70℃に加熱し、水酸化セシウム水溶液を用いて該水溶液のpHを9.5に調節した。その後、この水溶液を攪拌しながら、実施例1と同様にして得られた酸化チタン担持酸化ケイ素（酸化チタン担持量1重量%）20 gを投入し、70℃で1時間攪拌した。
- 10    その後、この固形物を含む水溶液から上澄みを除去し、得られた固形物を、1,000 mlの水で3回水洗した後、濾過した。その後、120℃で12時間乾燥させた後、空气中、400℃で3時間焼成することにより、チタニア-シリカに金超微粒子が担持された触媒である金-チタニア-シリカ触媒を得た。
- 15    次に、上記金-チタニア-シリカ触媒を用いて、不飽和炭化水素としてのイソブチレンの部分酸化反応を行った。即ち、まず、上記金-チタニア-シリカ触媒2 gを、内径10 mmのガラス製反応器に充填した。次に、常圧下、触媒層の温度を180℃に加熱した状態で、水素、酸素、イソブチレン、およびアルゴンからなる体積比（水素/酸素/イソブチレン/アルゴン）20/5/20/55の混合ガスを該反応器に、流速
- 20    8,000 ml/hrで流通させて反応を行った。
- 反応開始20分後に、反応器出口の生成ガスを採取し、ガスクロマトグラフィーを用いて、その組成を分析した結果、対応するエポキシドである2-メチル-1,2-エポキシプロパンの収率が1.4%、水素の



転化率が 6. 1 %、2-メチル-1, 2-エポキシプロパンの空時収率が 36. 0 g / h r / k g · cat. であった。

〔実施例 1 5〕

実施例 1 4 で調製した金-チタニア-シリカ触媒を用いて、不飽和炭  
5 化水素としての 1, 3-ブタジエンの部分酸化反応を行った。即ち、ま  
ず、上記金-チタニア-シリカ触媒 1 g を、内径 8 mm のステンレス製  
反応器に充填した。次に、常圧下、触媒層の温度を 215 °C に加熱した  
状態で、水素、酸素、1, 3-ブタジエン、およびアルゴンからなる体  
積比（水素／酸素／1, 3-ブタジエン／アルゴン）17 / 17 / 17  
10 / 49 の混合ガスを該反応器に、流速 9, 000 ml / h r で流通させ  
て反応を行った。

反応開始 20 分後に、反応器出口の生成ガスを採取し、ガスクロマト  
グラフィーを用いて、その組成を分析した結果、対応するエポキシドで  
ある 1, 2-エポキシブテンの収率が 1. 3 %、水素の転化率が 4. 8  
15 %、1, 2-エポキシブテンの空時収率が 62. 2 g / h r / k g · ca  
t. であった。

〔実施例 1 6〕

まず、チタニルアセチルアセトナート（同仁化学株式会社製）3. 2  
8 g を含むメタノール溶液 150 ml に、担体としてのシリカ（商品名  
20 「キャリアクト Q-10」、富士シリシア化学株式会社製；比表面積 3  
26 m<sup>2</sup> / g、直径 0. 84 mm ~ 1. 7 mm の球状粒子）100 g を  
浸漬した後、温水浴上で攪拌しながら、シリカ表面が完全に乾燥状態と  
なるまでメタノールを留去した。そして、残渣として得られた固形物を、  
120 °C で 12 時間乾燥させた後、空气中、600 °C で 3 時間焼成する

ことにより、チタニアを担持したシリカ担体を得た。該シリカ担体におけるチタニアの担持量は、1重量%であった。

次に、塩化金酸0.69gを含む水溶液2.000mlを70℃に加熱し、水酸化ナトリウム水溶液を用いて該水溶液のpHを9に調節した。  
5 その後、この水溶液を攪拌しながら、前記のチタニアを担持したシリカ担体40gを投入し、70℃で1時間攪拌した後、得られた懸濁液を静置して固形物を沈澱させた。

そして、この固形物を含む水溶液から上澄みを除去し、得られた固形物を、1.000mlの水で3回水洗した後、濾過した。そして、この  
10 未乾燥の固形物を4等分し、4つの固形物（以下、固形物（1）と記す）を得た。

次に、固形物（1）のうちの1つについて、次の処理を施した。即ち、固形物（1）を炭酸ナトリウム0.115gを含む水溶液に浸し、温浴上にてよく攪拌して固形物表面が完全に乾燥するまで水分を留去した。  
15 そして、該固形物をさらに120℃で12時間かけて乾燥させた後、空气中、400℃で3時間焼成することにより、チタニアを担持したシリカ担体に金超微粒子が担持された触媒（以下、触媒（A）と記す）を得た。

触媒（A）に含まれるナトリウムおよび金の含有量を、蛍光X線分析  
20 により測定したところ、ナトリウムの含有量は0.585重量%、金の含有量は0.148重量%であった。

#### 〔実施例17〕

実施例16で得た固形物（1）の他の1つを、炭酸ナトリウム0.046gを含む水溶液に浸し、温浴上にてよく攪拌して固形物表面が完全

に乾燥するまで水分を留去した。そして、該固形物をさらに 120℃で 12 時間かけて乾燥させた後、空气中、400℃で 3 時間焼成することにより、チタニアを担持したシリカ担体に金超微粒子が担持された触媒（以下、触媒（B）と記す）を得た。

- 5 触媒（B）に含まれるナトリウムおよび金の含有量を、蛍光 X 線分析により測定したところ、ナトリウムの含有量は 0.292 重量%、金の含有量は 0.150 重量%であった。

〔実施例 18〕

- 実施例 16 で得た固形物（1）のさらに他の 1 つを、120℃で 12  
10 時間かけて乾燥させた後、空气中、400℃で 3 時間焼成することにより、チタニアを担持したシリカ担体に金超微粒子が担持された触媒（以下、触媒（C）と記す）を得た。

- 触媒（C）に含まれるナトリウムおよび金の含有量を、蛍光 X 線分析により測定したところ、ナトリウムの含有量は 0.115 重量%、金の  
15 含有量は 0.153 重量%であった。

〔実施例 19〕

- 実施例 16 で得た固形物（1）のさらに他の 1 つを、pH 4 の炭酸水  
溶液 300 ml を用いて 3 回洗浄し、さらに、300 ml の水で 1 回洗  
浄した。そして、洗浄後の該固形物を 120℃で 12 時間かけて乾燥さ  
20 せた後、空气中、400℃で 3 時間焼成することにより、チタニアを担  
持したシリカ担体に金超微粒子が担持された触媒（以下、触媒（D）と  
記す）を得た。

触媒（D）に含まれるナトリウムおよび金の含有量を、蛍光 X 線分析により測定したところ、金の含有量は 0.153 重量%であったが、ナ

トリウムは検出されなかった。

〔実施例 20〕

実施例 16 で得た触媒 (A) を用いて、オレフィン系炭化水素としての *trans*-2-ブテンの部分酸化反応を行った。即ち、まず、上記  
5 触媒 (A) 1 g を、内径 10 mm のガラス製反応器に充填して、触媒層  
とした。そして、上記触媒層の温度を 180 °C に加熱 (即ち、反応温度  
は 180 °C) した状態で、水素、酸素、*trans*-2-ブテン、およ  
びアルゴンからなる、体積比 (水素/酸素/*trans*-2-ブテン/  
アルゴン) が 20/5/20/55 の混合ガスを、該反応器内に流速 4,  
10 000 ml/hr で流通させて反応を行った。

反応開始 30 分後に、反応器出口の生成ガスを採取し、ガスクロマト  
グラフィーを用いて、その組成を分析した。その結果、*trans*-2-  
ブテンの転化率は 4.4 %、エポキシドである 2,3-エポキシブタ  
ンの選択率は 96 %、水素の転化率は 15.8 % であり、2,3-エポ  
15 キシブタンの空時収率は、触媒 1 kg 当たり 108.6 g/hr、金 1  
g 当たり 73.4 g/hr であった。これらの結果を、触媒におけるナ  
トリウムおよび金の含有量とともに、表 1 に示す。

また、反応開始 50 時間後に、反応器出口の生成ガスを採取し、ガス  
クロマトグラフィーを用いて、その組成を分析した。その結果、触媒 1 k  
20 g 当たりの 2,3-エポキシブタンの空時収率は、前述の 30 分後の空  
時収率に比べて 29 % 低下している、即ち、30 分後の空時収率の 71  
% であることが分かった。

〔実施例 21〕

実施例 17 で得た触媒 (B) を用いて、実施例 20 と同様の操作で、

t r a n s - 2 - ブテンの部分酸化反応を行った。得られた結果を、触媒におけるナトリウムおよび金の含有量とともに、表 1 に示す。

〔実施例 2 2〕

実施例 1 8 で得た触媒 (C) を用いて、実施例 2 0 と同様の操作で、  
5 t r a n s - 2 - ブテンの部分酸化反応を行った。得られた結果を、触媒におけるナトリウムおよび金の含有量とともに、表 1 に示す。

〔実施例 2 3〕

実施例 1 9 で得た触媒 (D) を用いて、実施例 2 0 と同様の操作で、  
t r a n s - 2 - ブテンの部分酸化反応を行った。得られた結果を、触  
10 媒におけるナトリウムおよび金の含有量とともに、表 1 に示す。

また、反応開始 2 0 時間後に、反応器出口の生成ガスを採取し、ガスクロマトグラフィを用いて、その組成を分析した。その結果、触媒 1 k  
g 当たりの 2, 3 - エポキシブタンの空時収率は、前述の 3 0 分後の空  
時収率に比べて 5 2 % 低下している、即ち、3 0 分後の空時収率の 4 8  
15 % であることが分かった。

(表 1)

		実施例 2 0	実施例 2 1	実施例 2 2	実施例 2 3	
	触媒	触媒 (A)	触媒 (B)	触媒 (C)	触媒 (D)	
5	触媒における Na の含有量	0. 5 8 5 重量%	0. 2 9 2 重量%	0. 1 1 5 重量%	検出されず	
	触媒における Au の含有量	0. 1 4 8 重量%	0. 1 5 0 重量%	0. 1 5 3 重量%	0. 1 5 3 重量%	
	t r a n s - 2 - ブテン転化率	4. 4 %	4. 7 %	3. 9 %	1. 8 %	
10	2, 3 - エポキ シブタン選択率	9 6 %	9 5 %	9 5 %	6 0 %	
	水素の転化率	1 5. 8 %	1 7. 5 %	1 2. 9 %	9. 2 %	
	2, 3 - エポ キシブ タンの 空時収 率	触媒 1 k g あ たり	1 0 8. 6 g / h r	1 1 4. 8 g / h r	9 5. 2 g / h r	2 7. 7 g / h r
		A u 1 g あた り	7 3. 4 g / h r	7 6. 5 g / h r	6 2. 3 g / h r	1 8. 1 g / h r
15						

## (実施例 2 4)

まず、チタニルアセチルアセトナート（同仁化学株式会社製）3. 2 g を含むメタノール溶液 1 5 0 m l に、担体としてのシリカ（商品名「キャリアクト Q-1 5」、富士シリシア化学株式会社製；比表面積 1 9 6 m<sup>2</sup> / g、直径 0. 8 4 m m ~ 1. 7 m m の球状粒子）1 0 0 g を浸漬した後、温水浴上で攪拌しながら、シリカ表面が完全に乾燥状態となるまでメタノールを留去した。そして、残渣として得られた固形物を、1 2 0 °C で 1 2 時間乾燥させた後、空气中、6 0 0 °C で 3 時間焼成することにより、チタニアを担持したシリカ担体を得た。該シリカ担体にお

けるチタニアの担持量は、1重量%であった。

次に、塩化金酸0.69gを含む水溶液4,000mlを70℃に加熱し、水酸化ナトリウム水溶液を用いて該水溶液のpHを9に調節した。その後、この水溶液を攪拌しながら、前記のチタニアを担持したシリカ担体40gを投入し、70℃で1時間攪拌した後、得られた懸濁液を静置して固形物を沈殿させた。

そして、この固形物を含む水溶液から上澄みを除去し、得られた固形物を、2,000mlの水で3回水洗した後、濾過した。そして、この未乾燥の固形物を4等分し、4つの固形物（以下、固形物（2）と記す）を得た。

次に、固形物（2）のうちの1つについて、次の処理を施した。即ち、固形物（2）を、pH10の水酸化ナトリウム水溶液300mlを用いて3回洗浄し、さらに300mlの水で1回洗浄した。そして、洗浄後の固形物を120℃で12時間かけて乾燥させた後、空气中、400℃で3時間焼成することにより、チタニアを担持したシリカ担体に金超微粒子が担持された触媒（以下、触媒（E）と記す）を得た。

触媒（E）に含まれるナトリウムおよび金の含有量を、蛍光X線分析により測定したところ、ナトリウムの含有量は0.091重量%、金の含有量は0.056重量%であった。

## 20 〔実施例25〕

実施例24で得た固形物（2）の他の1つを、pH10の水酸化ナトリウム水溶液300mlを用いて1回洗浄し、さらに300mlの水で1回洗浄した。そして、洗浄後の固形物を120℃で12時間かけて乾燥させた後、空气中、400℃で3時間焼成することにより、チタニア

を担持したシリカ担体に金超微粒子が担持された触媒（以下、触媒（F）と記す）を得た。

触媒（F）に含まれるナトリウムおよび金の含有量を、蛍光X線分析により測定したところ、ナトリウムの含有量は0.083重量%、金の含有量は0.060重量%であった。

〔実施例26〕

実施例24で得た固形物（2）のさらに他の1つを、120℃で12時間かけて乾燥させた後、空气中、400℃で3時間焼成することにより、チタニアを担持したシリカ担体に金超微粒子が担持された触媒（以下、触媒（G）と記す）を得た。

触媒（G）に含まれるナトリウムおよび金の含有量を、蛍光X線分析により測定したところ、ナトリウムの含有量は0.033重量%、金の含有量は0.070重量%であった。

〔実施例27〕

実施例24で得た固形物（2）のさらに他の1つを、pH4の炭酸水溶液300mlを用いて3回洗浄し、さらに、300mlの水で1回洗浄した。そして、該固形物をさらに120℃で12時間かけて乾燥させた後、空气中、400℃で3時間焼成することにより、チタニアを担持したシリカ担体に金超微粒子が担持された触媒（以下、触媒（H）と記す）を得た。

触媒（H）に含まれるナトリウムおよび金の含有量を、蛍光X線分析により測定したところ、金の含有量は0.069重量%であったが、ナトリウムは検出されなかった。

〔実施例28〕



実施例 2 4 で得た触媒 (E) を用いて、オレフィン系炭化水素としてのプロピレンの部分酸化反応を行った。即ち、まず、上記触媒 (E) 1 g を、内径 10 mm のガラス製反応器に充填して、触媒層とした。そして、上記触媒層の温度を 180℃ に加熱 (即ち、反応温度は 180℃) した状態で、水素、酸素、プロピレン、およびアルゴンからなる、体積比 (水素/酸素/プロピレン/アルゴン) が 20/5/20/55 の混合ガスを、該反応器内に流速 8,000 ml/hr で流通させて反応を行った。

反応開始 30 分後に、反応器出口の生成ガスを採取し、ガスクロマトグラフィーを用いて、その組成を分析した。その結果、プロピレンの転化率は 1.5%、エポキシドであるプロピレンオキシドの選択率は 96%、水素の転化率は 5.1% であり、プロピレンオキシドの空時収率は、触媒 1 kg 当たり 59.6 g/hr、金 1 g 当たり 106.6 g/hr であった。これらの結果を、触媒におけるナトリウムおよび金の含有量とともに、表 2 に示す。

〔実施例 2 9〕

実施例 2 5 で得た触媒 (F) を用いて、実施例 2 8 と同様の操作で、プロピレンの部分酸化反応を行った。得られた結果を、触媒におけるナトリウムおよび金の含有量とともに、表 2 に示す。

〔実施例 3 0〕

実施例 2 6 で得た触媒 (G) を用いて、実施例 2 8 と同様の操作で、プロピレンの部分酸化反応を行った。得られた結果を、触媒におけるナトリウムおよび金の含有量とともに、表 2 に示す。

〔実施例 3 1〕

実施例 27 で得た触媒 (H) を用いて、実施例 28 と同様の操作で、プロピレンの部分酸化反応を行った。得られた結果を、触媒におけるナトリウムおよび金の含有量とともに、表 2 に示す。

〔表 2〕

		実施例 28	実施例 29	実施例 30	実施例 31
触媒		触媒 (E)	触媒 (F)	触媒 (G)	触媒 (H)
触媒における Na の含有量		0.091 重量%	0.083 重量%	0.033 重量%	検出されず
触媒における Au の含有量		0.056 重量%	0.060 重量%	0.070 重量%	0.069 重量%
プロピレン 転化率		1.5%	1.2%	1.1%	0.4%
プロピレン オキシド選択率		96%	96%	92%	41%
水素の転化率		5.1%	5.2%	4.4%	2.7%
15 プロピ レンオ キシド の空時 収率	触媒 1 kg あ たり	59.6 g/hr	47.8 g/hr	42.0 g/hr	6.8 g/hr
	Au 1 g あ たり	106.6 g/hr	79.6 g/hr	59.8 g/hr	9.8 g/hr

〔実施例 32〕

20 まず、チタニルアセチルアセトナート (同仁化学株式会社製) 3.28 g を含むメタノール溶液 15.0 ml に、担体としてのシリカ (商品名「キャリアクト Q-10」、富士シリシア化学株式会社製；比表面積  $326 \text{ m}^2/\text{g}$ 、直径  $0.84 \text{ mm} \sim 1.7 \text{ mm}$  の球状粒子) 100 g を浸漬した後、温水浴上で攪拌しながら、シリカ表面が完全に乾燥状態と

なるまでメタノールを留去した。そして、残渣として得られた固形物を、  
120℃で12時間乾燥させた後、空气中、600℃で3時間焼成する  
ことにより、チタニアを担持したシリカ担体（以下、チタニア担持シリ  
カ担体と称する）を得た。該シリカ担体におけるチタニアの担持量は、  
5 1重量%であった。

次に、塩化金酸0.69gを含む水溶液2,000mlを70℃に加  
熱し、水酸化セシウム水溶液を用いて該水溶液のpHを9に調節した。  
その後、この水溶液を攪拌しながら、前記のチタニア担持シリカ担体4  
0gを投入し、70℃で1時間攪拌した後、得られた懸濁液を静置して  
10 固形物を沈殿させた。

そして、この固形物を含む水溶液から上澄みを除去し、得られた固形  
物を、1,000mlの水で3回水洗した後、濾過した。そして、この  
未乾燥の固形物を3等分し、3つの固形物（以下、固形物（3）と記す  
）を得た。

15 次に、固形物（3）のうちの1つについて、次の処理を施した。即ち、  
固形物（3）を炭酸セシウム0.319gを含む水溶液に浸し、温浴上  
にてよく攪拌して固形物表面が完全に乾燥するまで水分を留去した。そ  
して、該固形物をさらに120℃で12時間かけて乾燥させた後、空気  
中、400℃で3時間焼成することにより、チタニア担持シリカ担体に  
20 金超微粒子が担持された触媒（以下、触媒（I）と記す）を得た。

触媒（I）に含まれるセシウムおよび金の含有量を、蛍光X線分析に  
より測定したところ、セシウムの含有量は5.032重量%、金の含有  
量は0.117重量%であった。

〔実施例33〕

実施例 3 2 で得た固形物 (3) の他の 1 つを、120℃で12時間かけて乾燥させた後、空气中、400℃で3時間焼成することにより、チタニアを担持したシリカ担体に金超微粒子が担持された触媒 (以下、触媒 (J) と記す) を得た。

- 5 触媒 (J) に含まれるセシウムおよび金の含有量を、蛍光 X 線分析により測定したところ、セシウムの含有量は 0.715 重量%、金の含有量は 0.162 重量%であった。

〔実施例 3 4〕

- 10 実施例 3 2 で得た固形物 (3) のさらに他の 1 つを、pH 4 の炭酸水溶液 300 ml を用いて 3 回洗浄し、さらに、300 ml の水で 1 回洗浄した。そして、洗浄後の固形物を 120℃で12時間かけて乾燥させた後、空气中、400℃で3時間焼成することにより、チタニアを担持したシリカ担体に金超微粒子が担持された触媒 (以下、触媒 (K) と記す) を得た。

- 15 触媒 (K) に含まれるセシウムおよび金の含有量を、蛍光 X 線分析により測定したところ、金の含有量は 0.162 重量%であったが、セシウムは検出されなかった。

〔実施例 3 5〕

- 20 実施例 3 2 で得た触媒 (I) を用いて、オレフィン系炭化水素としてのイソブチレンの部分酸化反応を行った。即ち、まず、上記触媒 (I) 1 g を、内径 10 mm のガラス製反応器に充填して、触媒層とした。そして、上記触媒層の温度を 140℃に加熱 (即ち、反応温度は 140℃) した状態で、水素、酸素、イソブチレン、およびアルゴンからなる、体積比 (水素/酸素/イソブチレン/アルゴン) が 20/5/20/5

5の混合ガスを、該反応器内に流速8,000 ml/hrで流通させて反応を行った。

反応開始30分後に、反応器出口の生成ガスを採取し、ガスクロマトグラフィーを用いて、その組成を分析した。その結果、イソブチレンの  
5 転化率は1.0%、エポキシドである2-メチル-1,2-エポキシプロパンの選択率は15%、水素の転化率は1.3%であり、2-メチル-1,2-エポキシプロパンの空時収率は、触媒1 kg当たり7.7 g/hr、金1 g当たり6.6 g/hrであった。これらの結果を、触媒におけるセシウムおよび金の含有量とともに、表3に示す。

10 【実施例36】

実施例33で得た触媒(J)を用いて、実施例35と同様の操作で、イソブチレンの部分酸化反応を行った。得られた結果を、触媒におけるセシウムおよび金の含有量とともに、表3に示す。

【実施例37】

15 実施例34で得た触媒(K)を用いて、実施例35と同様の操作で、イソブチレンの部分酸化反応を行った。得られた結果を、触媒におけるセシウムおよび金の含有量とともに、表3に示す。

〔表 3〕

		実施例 3 5	実施例 3 6	実施例 3 7
触媒		触媒 (I)	触媒 (J)	触媒 (K)
触媒における Na の含有量		5 . 0 3 2 重量%	0 . 7 1 5 重量%	検出されず
触媒における Au の含有量		0 . 1 1 7 重量%	0 . 1 6 2 重量%	0 . 1 6 2 重量%
イソブチレン転化率		1 . 0 %	1 . 4 %	0 . 3 %
2-メチルー1, 2- エポキシプロパン選択率		1 5 %	5 1 %	0 %
水素の転化率		1 . 3 %	6 . 1 %	1 . 8 %
2-メチルー 1, 2-エポ キシプロパン の空時収率	触媒 1 k g あたり	7 . 7 g / h r	3 6 . 7 g / h r	0 g / h r
	Au 1 g あたり	6 . 6 g / h r	2 2 . 7 g / h r	0 g / h r

## 15 〔実施例 3 8〕

まず、塩化金酸 0. 6 9 g を含む水溶液 2. 0 0 0 m l を 7 0 °C に加熱し、水酸化カリウム水溶液を用いて該水溶液の pH 9 に調節した。その後、この水溶液を攪拌しながら、実施例 3 2 で得られたチタニア担持シリカ担体 4 0 g を投入し、7 0 °C で 1 時間攪拌した後、得られた懸濁液を静置して固形物を沈殿させた。

そして、この固形物を含む水溶液から上澄みを除去し、得られた固形物を、5 0 0 m l の水で 3 回水洗した後、濾過した。そして、この未乾燥の固形物を 2 等分し、2 つの固形物（以下、固形物（4）と記す）を得た。

次に、固形物（４）のうちの１つを、１２０℃で１２時間かけて乾燥させた後、空气中、４００℃で３時間焼成することにより、チタニア担持シリカ担体に金超微粒子が担持された触媒（以下、触媒（Ｌ）と記す）を得た。

- 5 触媒（Ｌ）に含まれるカリウムおよび金の含有量を、蛍光Ｘ線分析により測定したところ、カリウムの含有量は０．２２１重量％、金の含有量は０．１７１重量％であった。

〔実施例３９〕

- 10 実施例３８で得た固形物（４）の他の１つを、ｐＨ４の炭酸水溶液５００ｍｌを用いて３回洗浄し、さらに、５００ｍｌの水で１回洗浄した。そして、洗浄後の固形物を１２０℃で１２時間かけて乾燥させた後、空气中、４００℃で３時間焼成することにより、チタニア担持シリカ担体に金超微粒子が担持された触媒（以下、触媒（Ｍ）と記す）を得た。

- 15 触媒（Ｍ）に含まれるカリウムおよび金の含有量を、蛍光Ｘ線分析により測定したところ、金の含有量は０．１７０重量％であったが、カリウムは検出されなかった。

〔実施例４０〕

- 20 実施例３８で得た触媒（Ｌ）を用いて、オレフィン系炭化水素としての１－ヘキセンの部分酸化反応を行った。即ち、まず、上記触媒（Ｌ）１ｇを、内径１０ｍｍのガラス製反応器に充填して、触媒層とした。そして、上記触媒層の温度を１９０℃に加熱（即ち、反応温度は１９０℃）した状態で、水素、酸素、１－ヘキセン、およびヘリウムからなる、体積比（水素／酸素／１－ヘキセン／ヘリウム）が１／１／１／５の混合ガスを、該反応器内に流速３．２３０ｍｌ／ｈｒで流通させて

反応を行った。

反応開始 30 分後に、反応器出口の生成ガスを採取し、ガスクロマトグラフィーを用いて、その組成を分析した。その結果、1-ヘキセンの転化率は 2.8%、エポキシドである 1, 2-エポキシヘキサンの選択率は 82%、水素の転化率は 3.9%であった。

〔実施例 41〕

実施例 39 で得た触媒 (M) を用いて、実施例 40 と同様の操作で、1-ヘキサンの部分酸化反応を行った。その結果、1-ヘキセンの転化率は 1.7%、1, 2-エポキシヘキサンの選択率は 68%、水素の転化率は 2.8%であった。

〔実施例 42〕

まず、チタニルアセチルアセトナート (同仁化学株式会社製) 0.65 g とマグネシウムアセチルアセトナート 2 水和物 (キシダ化学株式会社製) 0.024 g とを含むメタノール溶液 100 ml に、担体としてのシリカ (商品名「キャリアクト Q-10」、富士シリシア化学株式会社製; 比表面積  $326 \text{ m}^2/\text{g}$ 、直径  $0.84 \text{ mm} \sim 1.7 \text{ mm}$  の球状粒子) 20 g を浸漬した後、温水浴上で攪拌しながら、シリカ表面が完全に乾燥状態となるまでメタノールを留去した。

そして、残渣として得られた固形物を  $120^\circ\text{C}$  で 12 時間乾燥させた後、空气中、 $800^\circ\text{C}$  で 3 時間焼成することにより、チタニアとマグネシアとを担持したシリカ担体を得た。該シリカ担体におけるチタニアの担持量は、1.0 重量%であった。また、該シリカ担体におけるマグネシアの担持量は、0.025 重量%であった。

次に、塩化金酸 0.34 g を含む水溶液 900 ml を  $70^\circ\text{C}$  に加熱し、



水酸化ナトリウム水溶液を用いて該水溶液のpHを9に調節した。その後、この水溶液を攪拌しながら、前記のシリカ担体20gを投入し、70℃で1時間攪拌した後、得られた懸濁液を静置して固形物を沈殿させた。

- 5     そして、この固形物を含む水溶液から上澄みを除去し、得られた固形物を、1,000mlの水で3回水洗した後、濾過した。その後、濾過により得られた濾滓を120℃で12時間乾燥させた後、400℃で3時間焼成することにより、チタニーマグネシアを担持したシリカ担体に金が担持された触媒である金／チタニーマグネシア／シリカ触媒を  
10  得た。

〔実施例43〕

- 実施例42で得た金／チタニーマグネシア／シリカ触媒を用いて、オレフィン系炭化水素としてのプロピレンの部分酸化反応を行った。即ち、まず、上記金／チタニーマグネシア／シリカ触媒1gを、内径1  
15  0mmのガラス管反応器に充填して、触媒層とした。そして、上記触媒層の温度を180℃に加熱（即ち、反応温度は180℃）した状態で、水素、酸素、プロピレン、およびアルゴンからなる、体積比（水素／酸素／プロピレン／アルゴン）が10／10／10／70の混合ガスを、該反応器内に流速4,000ml/hrで流通させた。

- 20  反応開始30分後に、反応器出口の生成ガスを採取し、ガスクロマトグラフィーを用いて、その組成を分析した。その結果、プロピレンの転化率は7.3%、エポキシドであるプロピレンオキシドの選択率は92.6%、水素の転化率は16.8%であり、プロピレンオキシドの収率は6.8%、プロピレンオキシドの空時収率は触媒1kg当たり70.4

g / h r であった。

〔実施例 4 4〕

まず、実施例 4 2 におけるチタニルアセチルアセトナート 0. 6 5 g  
とマグネシウムアセチルアセトナート 2 水和物 0. 0 2 4 g とを含むメ  
5 タノール溶液 1 0 0 m l の代わりに、チタニルアセチルアセトナート 0.  
6 5 g を含むメタノール溶液 1 0 0 m l を用いる以外は、実施例 4 2 と  
同様に、比較用の部分酸化用触媒としての金／チタニア／シリカ触  
媒を得た。

〔実施例 4 5〕

10 次に、実施例 4 3 における金／チタニア－マグネシア／シリカ触媒の  
代わりに、実施例 4 4 で得たマグネシウム未添加の金／チタニア／シリ  
カ触媒を用いる以外は、実施例 4 3 と同様に、プロピレンの部分酸  
化反応を行った。

反応開始 3 0 分後に、反応器出口の生成ガスを採取し、ガスクロマト  
15 グラフィーを用いて、その組成を分析した。その結果、プロピレンの転  
化率は 5. 8 %、エポキシドであるプロピレンオキシドの選択率は 9 4.  
4 %、水素の転化率は 1 5. 9 % であり、プロピレンオキシドの収率は  
5. 5 %、プロピレンオキシドの空時収率は触媒 1 k g 当たり 5 7. 0  
g / h r であった。

20 尚、発明を実施するための最良の形態の項においてなした具体的な実  
施態様または実施例は、あくまでも、本発明の技術内容を明らかにする  
ものであって、そのような具体例にのみ限定して狭義に解釈されるべき  
ものではなく、本発明の精神と次に記載する特許請求の範囲内で、いろ  
いろと変更して実施することができるものである。

### 産業上の利用の可能性

本発明の第1の炭化水素の部分酸化用触媒は、以上のように、金、酸化チタン、および、比表面積が $50 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上の担体を含む構成である。これにより、活性や選択性に優れた炭化水素の部分酸化用触媒を提供することができる。

本発明の第1の部分酸化用触媒は、以上のように、担体が酸化ケイ素および/または酸化アルミニウムであることが好ましい。また、上記第1の部分酸化用触媒は、以上のように、金の含有量が0.005～5重量%であることが好ましい。上記第1の部分酸化用触媒は、以上のように、酸化チタンの含有量が0.1重量%～20重量%であることが好ましい。これらによれば、効率的に部分酸化することができる部分酸化用触媒を提供することができる。

本発明の第2の炭化水素の部分酸化用触媒は、以上のように、金と、チタン含有金属酸化物と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、およびタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む構成である。

これにより、水素および酸素の存在下で炭化水素を部分酸化する反応に対する活性や選択性に優れた炭化水素の部分酸化用触媒を提供することができるという効果を奏する。しかも、上記構成によれば、アルカリ金属、アルカリ土類金属、およびタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種によって経時的劣化が抑制されるので、寿命安定性に優れた触媒を提供することができるという効果も奏する。

本発明の第1の炭化水素の部分酸化方法は、以上のように、上記第1の部分酸化用触媒を用いて、水素と酸素との存在下で、炭化水素を部分

酸化する方法である。

上記第 1 および第 2 の部分酸化方法によれば、炭化水素の部分酸化反応を高選択率かつ高転化率で行うことができる。これにより、飽和炭化水素からアルコールおよび／またはケトンを高選択率かつ高転化率で得ることができ、オレフィン系炭化水素（不飽和炭化水素）からエポキシドを高選択率かつ高転化率で得ることができる。従って、オレフィン系炭化水素からエポキシドを、飽和炭化水素からアルコールおよび／またはケトン、それぞれ簡単かつ効率的に製造することができるという効果を奏する。

10    しかも、上記第 2 の部分酸化方法によれば、寿命安定性に優れた触媒を用いるので、炭化水素の部分酸化反応を長時間にわたって安定的に行うことができるという効果も奏する。

上記第 1 および第 2 の部分酸化方法は、オレフィン系炭化水素（不飽和炭化水素）からエポキシドを効率的に製造することができる。また、  
15    上記第 1 および第 2 の炭化水素の部分酸化方法において、炭化水素としてプロピレンを用いることにより、プロピレンオキシドを効率的に製造することができる。

さらに、上記第 1 および第 2 の炭化水素の部分酸化方法において、反応温度を 100℃～250℃の範囲内にすることにより、効率的に炭化  
20    水素を部分酸化することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 金、酸化チタン、および、比表面積が  $50 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上の担体を含む炭化水素の部分酸化用触媒。
- 5    2. 担体が酸化ケイ素および／または酸化アルミニウムである請求項 1 に記載の炭化水素の部分酸化用触媒。
3. 金の含有量が  $0.005 \sim 5$  重量％である請求項 1 に記載の炭化水素の部分酸化用触媒。
4. 酸化チタンの含有量が  $0.1$  重量％～ $20$  重量％である請求項 1
- 10    に記載の炭化水素の部分酸化用触媒。
5. 酸化チタンの含有量が  $0.1$  重量％～ $20$  重量％である請求項 3 に記載の炭化水素の部分酸化用触媒。
6. 上記金が、直径  $10$  ナノメートル以下の粒子径を有する超微粒子である請求項 1 に記載の炭化水素の部分酸化用触媒。
- 15    7. 金と、チタン含有金属酸化物と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、およびタリウムからなる群より選ばれる少なくとも 1 種とを含む炭化水素の部分酸化用触媒。
8. K、Rb、およびCs からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のアルカリ金属、または、Mg、Ca、Sr、およびBa からなる群より
- 20    選ばれる少なくとも 1 種のアルカリ土類金属を少なくとも含む請求項 7 に記載の炭化水素の部分酸化用触媒。
9. アルカリ金属、アルカリ土類金属、およびタリウムの合計含有量が、 $0.001$  重量％～ $20$  重量％である請求項 7 に記載の炭化水素の部分酸化用触媒。

10. さらに、比表面積が  $50 \text{ m}^2 / \text{g}$  以上の担体を含む請求項 7 に記載の炭化水素の部分酸化用触媒。

11. 上記担体が、酸化ケイ素および／または酸化アルミニウムを含む請求項 7 に記載の炭化水素の部分酸化用触媒。

5 12. 上記金が、直径  $10 \text{ ナノメートル}$  以下の粒子径を有する超微粒子である請求項 7 に記載の炭化水素の部分酸化用触媒。

13. 金の含有量が  $0.005 \sim 5 \text{ 重量}\%$  である請求項 7 に記載の炭化水素の部分酸化用触媒。

10 14. 上記チタン含有金属酸化物が、酸化チタンである請求項 7 に記載の炭化水素の部分酸化用触媒。

15. チタンの含有量が、二酸化チタンに換算して、 $0.1 \text{ 重量}\% \sim 20 \text{ 重量}\%$  である請求項 7 に記載の炭化水素の部分酸化用触媒。

16. 請求項 1 に記載の部分酸化用触媒を用いて、水素および酸素の存在下で、炭化水素を部分酸化する炭化水素の部分酸化方法。

15 17. 水素と炭化水素との体積比（水素／炭化水素）が、 $1 / 10 \sim 100 / 1$  の範囲内である請求項 16 に記載の炭化水素の部分酸化方法。

18. 上記炭化水素が、不飽和炭化水素である請求項 16 に記載の炭化水素の部分酸化方法。

20 19. 上記不飽和炭化水素が、プロピレンである請求項 18 に記載の炭化水素の部分酸化方法。

20. 上記不飽和炭化水素が、内部オレフィンである請求項 18 に記載の炭化水素の部分酸化方法。

21. 上記炭化水素が、飽和炭化水素である請求項 16 に記載の炭化水素の部分酸化方法。

22. 反応温度が100℃～250℃の範囲内である請求項16に記載の炭化水素の部分酸化方法。

23. 請求項7に記載の部分酸化用触媒を用いて、水素および酸素の存在下で、炭化水素を部分酸化する炭化水素の部分酸化方法。

5 24. 水素と炭化水素との体積比（水素／炭化水素）が、1／10～100／1の範囲内である請求項23に記載の炭化水素の部分酸化方法。

25. 上記炭化水素が、オレフィン系炭化水素である請求項23に記載の炭化水素の部分酸化方法。

10 26. 上記オレフィン系炭化水素が、プロピレンである請求項25記載の炭化水素の部分酸化方法。

27. 上記オレフィン系炭化水素が、内部オレフィンである請求項25記載の炭化水素の部分酸化方法。

28. 上記炭化水素が、飽和炭化水素である請求項23記載の炭化水素の部分酸化方法。

15 29. 反応温度が100℃～250℃の範囲内である請求項23に記載の炭化水素の部分酸化方法。

20 30. 上記アルカリ金属、アルカリ土類金属、およびタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種をチタン含有金属酸化物に担持させた後に、金をチタン含有金属酸化物に担持させる請求項7記載の炭化水素の部分酸化用触媒の調製方法。

31. 上記アルカリ金属、アルカリ土類金属、およびタリウムからなる群より選ばれる少なくとも1種をチタン含有金属酸化物に担持させると同時に、金をチタン含有金属酸化物に担持させる請求項7記載の炭化水素の部分酸化用触媒の調製方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/00869

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> B01J23/52

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> B01J21/00-38/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1997

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 51-5357, B (Esso Research and Engineering Co.), February 19, 1976 (19. 02. 76), Columns 8, 9 (Family: none)	1 - 31
A	JP, 4-330938, A (Union Carbide Chemicals and Plastics Co., Inc.), November 18, 1992 (18. 11. 92), Claim (Family: none)	1 - 31
A	JP, 7-8797, A (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), January 13, 1995 (13. 01. 95), Claim (Family: none)	1 - 31

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

July 7, 1997 (07. 07. 97)

Date of mailing of the international search report

July 15, 1997 (15. 07. 97)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>8</sup> B 01 J 23/52

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>8</sup> B 01 J 21/00-38/74

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1997年

日本国公開実用新案公報 1971-1997年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 51-5357, B (エッソ・リサーチ・エンド・エンジニアリング・コムパニー)、19. 2月. 1976 (19. 02. 76), 第8欄-第9欄 (ファミリーなし)	1-31
A	J P, 4-330938, A (ユニオン・カーバイド・ケミカルズ・アンド・プラスティックス・カンパニー・インコーポレイテッド)、18. 11月. 1992 (18. 11. 92), 特許請求の範囲の欄 (ファミリーなし)	1-31
A	J P, 7-8797, A (工業技術院長)、13. 1月. 1995 (13. 01. 95), 特許請求の範囲の欄 (ファミリーなし)	1-31

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 07. 97

国際調査報告の発送日

15.07.97

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

新居田 知生

4D

8618

電話番号 03-3581-1101 内線 3422